

**Verbindungen von Tetraquecksilbermethanen
mit biochemisch relevanten schwefelhaltigen
Molekülen**

**Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades**

**vorgelegt
von
Manfred Nowak
aus
Limbach/Oberfrohna**

1984



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546207_0001

Verbindungen von Tetraquecksilbermethanen
mit biochemisch relevanten schwefelhaltigen Molekülen

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Manfred Nowak

aus

Limbach/Oberfrohne

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 28. 2. 1984

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. K. Jacobs

Erstberichterstatte:

Prof. Dr. D. K. Breitingen

Zweitberichterstatte:

Prof. Dr. K. Brodersen

Meinen lieben Eltern

Ganz herzlich danke ich Heidi,
daß sie mich auf dem langen, holprigen Weg meiner
Studienjahre immer treu begleitet hat.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich
für ihre Kameradschaft.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1980 bis Juni 1983 am Institut für Anorganische Chemie I der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg angefertigt.

Herrn Prof. Dr. D. K. Breitinger danke ich für die Themenstellung und seine wertvollen Anregungen.

Herrn Prof. Dr. K. Brodersen danke ich für sein Vertrauen und die Bereitstellung von Institutsmitteln.

"Das sichere Wissen von dem, wozu man gehört und was zu einem gehört, ein Wissen, das kein Schwanken und keinen Zweifel zuläßt, ein Hochgefühl, das auf einen zukommt und das überwältigt, nicht daß wir es bewältigen: das und nichts anderes müßte auf dem Grund des Wortes Wissenschaft sein. Aber was man so gemeinhin Wissenschaft nennt, hat damit wenig zu tun; es ist Kenntnis, die ihre Folge nur wieder im Bereich der Kenntnisse hat und oft genug ist es nur ein Wissen des Nichtwissenswerten, das kein Herz auf Gottes weiter Erde bewegt. Es wird als Gespenster- und Schementanz in dem Augenblick demaskiert, in dem Wissenschaft wirklich auftritt: wenn wir uns einmal wirklich im Stande des Wissens befinden. Dann ist Zuhören, Vertrautsein, dann ist Wiedererkennen. Dann ist ein Heimatgefühl."

Erbert Kästner

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Quecksilber in biologischen Systemen	1
1.1.1. Toxikologie	1
1.1.2. Verwendung von Quecksilber-Verbindungen zum Studium biologischer Systeme	6
1.1.3. Die Quecksilber-Schwefel-Bindung	14
1.1.3.1. Bemerkungen zur Metall-Schwefel- Bindung	14
1.1.3.2. Theorie und Beispiele zur Quecksilber- Schwefel-Bindung	15
1.1.3.3. Konkurrenz zwischen S-, N- und O- Donatoren	18
1.2. Eigenschaften und Bedeutung von Thio-Liganden	19
1.2.1. Theorie und Beispiele zur Elektronenüber- tragung von Schwefel-Liganden	19
1.2.2. Zur Reaktivität koordinierter Schwefel- Liganden	20
1.2.3. Metall-Schwefel-Zentren in Enzymen	24
1.3. Quecksilbermethane	25
1.3.1. Entwicklungslinien	25
1.3.2. Die Bindung in Quecksilbermethanen	27
1.3.2.1. Berechnung von Kraftkonstanten	27
1.3.2.2. Kernresonanzmessungen	29
1.3.2.3. UV-Spektrometrie	30
1.4. Metallo-Komplexe des Quecksilbers und andere Metallomethane	31
1.5. Fragestellung	32

2. Ergebnisse und Diskussion	34
2.1. Von der Hofmann-Base zu definierten Tetra- quecksilbermethanen	34
2.1.1. Eigenschaften, Darstellung und Charakteri- sierung der Hofmann-Base und ihrer Begleit- produkte	34
2.1.2. Synthese, Struktur und Schwingungs- spektren von Tetrakis(acetoxyquecksilber)- methan	38
2.2. Reaktionen von Tetrakis(acetoxyquecksilber)- methan und Tetrakis(chloroquecksilber)methan mit Schwefel-Donor-Verbindungen	43
2.2.1. Umsetzungen mit Mercaptanen	43
2.2.1.1. Zur Reaktivität von anionischen Schwefel-Liganden mit Mercurimethanen	43
2.2.1.2. Schwingungsspektrometrie des Bindungssystems -C-Hg-S-C-	44
2.2.1.2.1. Schwingungen der CH_3 -S-Gruppe	44
2.2.1.2.2. Gerüstschwingungen	44
2.2.1.3. Spezielle Studien am System $\text{C}(\text{HgCl})_4/\text{Methanthiol}$	46
2.2.1.4. Beobachtungen am System $\text{C}(\text{HgX})_4/$ 2-Mercaptoethanol	46
2.2.1.4.1. Darstellung von $\text{C}(\text{HgSCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$	48
2.2.1.4.2. Schwingungsspektren von $\text{C}(\text{HgSCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$	48
2.2.1.5. Studien am System $\text{C}(\text{HgOAc})_4/$ 1-Thioglycerin	51
2.2.1.5.1. Darstellung und Eigenschaften von $\text{C}(\text{HgSCH}_2\text{CHCHCH}_2\text{OH})_4$	51

2.2.1.5.2. Spektrometrische Untersuchungen	51
2.2.1.6. Studien am System $C(HgX)_4$ /Thioglycol- säure ($X = OAc, Cl$)	53
2.2.1.6.1. Synthese und Eigenschaften von $C(HgSCH_2COOH)_4$	53
2.2.1.6.2. Schwingungsspektren von $C(HgSCH_2COOH)_4$	55
2.2.1.7. Studien am System $C(HgX)_4$ /Thiosalicyl- säure (tsa)	57
2.2.1.7.1. Vorbemerkungen zur Bildung von $Hg(II)$ - Thiosalicylsäure-Komplexen	57
2.2.1.7.2. Darstellung und Eigenschaften von $C(Hgtsa)_4$	57
2.2.1.7.3. Schwingungsspektren von $C(Hgtsa)_4$	58
2.2.1.8. Studien am System $C(HgX)_4$ /2-Mercapto- ethylamin (mes)	61
2.2.1.8.1. Vorbemerkungen zu Mercaptoethylamin- Metall-Komplexen	61
2.2.1.8.2. Umsetzung von $C(HgX)_4$ ($X=OAc, Cl$) mit 2-Mercaptoethylammoniumchlorid	63
2.2.1.8.3. Schwingungsspektren	65
2.2.1.8.4. Potentiometrische Titration einer Komplexlösung aus $C(HgCl)_4$ /2-Mercaptoethyl- ammoniumchlorid	70
2.2.1.8.5. Versuch zur Messung der Reaktions- geschwindigkeit der Umsetzung von $C(HgCl)_4$ mit 2-Mercaptoethylammoniumchlorid (heterogene Reaktion)	71
2.2.2. Umsetzungen von Tetraquecksilbermethanen mit den Aminosäuren Cystein, Methionin und Arginin	73

2.2.2.1. Vorbemerkungen zur Darstellung, Struktur und Spektrometrie von Hg-Aminosäure-Komplexen	73
2.2.2.2. Umsetzungen von $C(HgX)_4$ mit der Mercapto-aminosäure Cystein	73
2.2.2.2.1. Cystein als Komplexligand	73
2.2.2.2.2. Darstellung, Eigenschaften und Schwingungsspektren von $C(Hgcys)_4$	75
2.2.2.3. Studien am System $C(HgX)_4$ /Methionin	78
2.2.2.3.1. Zur Problematik von Quecksilber-Methionin-Komplexen	78
2.2.2.3.2. Umsetzung von $C(HgX)_4$ mit Methionin	80
2.2.2.4. Studien am System $C(HgX)_4$ /Arginin	81
2.2.3. Umsetzungen von Tetraquecksilbermethanen mit Molekülen mit einer potentiellen C-S-Doppelbindung	83
2.2.3.1. Reaktion von $C(HgX)_4$ mit Thioessigsäure	83
2.2.3.1.1. Darstellung und Eigenschaften von $C(HgSCCOCH_3)_4$	83
2.2.3.1.2. Schwingungsspektren von $C(HgSCCOCH_3)_4$	85
2.2.3.2. Beobachtungen am System $C(HgX)_4$ /Thioacetamid	87
2.2.3.3. Komplexe von Tetraquecksilbermethanen mit Thioharnstoff	88
2.2.3.3.1. Untersuchung des Systems $C(HgX)_4$ /Thioharnstoff	89
2.2.3.3.2. Schwingungsspektrometrische Untersuchungen	90
2.2.3.3.3. Bemerkungen zum Thioharnstoff-Kation	94
2.2.3.4. Komplexe von Tetraquecksilbermethanen mit Thiosemicarbazid	95

2.2.3.4.1. Experimentelle Befunde	95
2.2.3.4.2. Schwingungsspektrometrische Untersuchungen	97
2.2.3.4.3. Potentiometrische Titrationen am System $C(HgCl)_4$ /Thiosemicarbazid	101
2.3. Umsetzungen von Tetraquecksilbermethanen mit Fluorid und Monothiomolybdat	102
2.3.1. Darstellung von Tetrakis(fluoroquecksilber)methan	102
2.3.2. Präparative und spektrometrische Studien am System $C(HgX)_4/K_2MoO_3S$	105
2.3.2.1. Darstellung und spektrometrische Charakterisierung von K_2MoO_3S	105
2.3.2.2. Beobachtungen am System $C(HgX)_4/K_2MoO_3S$	106
2.4. UVIS-Studien an schwefelsubstituierten Tetraquecksilbermethanen	109
2.4.1. Beobachtungen am System $C(HgX)_4$ /2-Mercaptoethylammoniumchlorid	110
2.4.1.1. pH-Studien am System $C(HgOAc)_4$ /2-Mercaptoethylammoniumchlorid	110
2.4.1.2. Abhängigkeit der Komplezzusammensetzung von der Komplekonzentration im System $C(HgCl)_4$ /2-Mercaptoethylammoniumchlorid	110
2.4.1.3. Abhängigkeit der Komplekonzentration vom Ligandenüberschuß im System $C(HgCl)_4$ /2-Mercaptoethylammoniumchlorid	111

2.4.2. Beobachtungen am System $C(HgX)_4$ / Thiosalicylsäure	112
2.4.3. pH-Abhängigkeit der Komplexbildung von $C(HgCl)_4$ und Cystein	113
2.4.4. Das System $C(HgCl)_4$ /Thioacetamid	113
2.4.5. Abhängigkeit der Gleichgewichtslage von der Komplexkonzentration im System $C(HgCl)_4$ / $Na_2S_2O_3$	114
3. Zusammenfassung und Ausblick	116
4. Experimenteller Teil	121
4.1. Darstellung der Ausgangsverbindungen	121
4.1.1. Hofmann-Bäse	121
4.1.2. Tetrakis(acetoxyquecksilber)methan	121
4.1.3. Tetrakis(chloroquecksilber)methan	122
4.2. Darstellung vierfach substituierter Tetra- quecksilbermethane mit S-Donor-Molekülen	122
4.2.1. $C(HgSCH_3)_4$	122
4.2.2. $C(HgSCH_2CH_2OH)_4$	123
4.2.3. $C(HgSCH_2CH(OH)CH_2OH)_4$	124
4.2.4. $C(HgSCH_2COOH)_4$	124
4.2.5. $C(HgSC_6H_4COOH)_4$	125
4.2.6. $C(HgSCH_2CH_2NH_3)_4^{4+} 4 Cl^-$	126
4.2.7. $C(HgSCH_2CH_2NH_2)_4$	126
4.2.8. $C(HgSCCOCH_3)_4$	127
4.2.9. $C(HgSCH_2CH(NH_2)COOH)_4$	128
4.3. Darstellung von Tetrakis(fluoroquecksilber)- methan $C(HgF)_4$	128
4.3.1. Darstellung aus $C(HgOAc)_4$	128
4.3.2. Darstellung aus Hofmann-Bäse	129

4.4. Darstellung von Kaliummonothiomolybdat	130
K_2MoO_3S	
4.5. Umsetzungen und Lösungen	130
4.5.1. Umsetzung von $C(HgOAc)_4$ bzw. $C(HgCl)_4$ mit Thioharnstoff	130
4.5.2. Umsetzung von $C(HgOAc)_4$ mit Thiosemicarbazid	131
4.5.3. Umsetzung von $C(HgOAc)_4$ bzw. $C(HgCl)_4$ mit Thioacetamid	132
4.5.4. Umsetzung von $C(HgOAc)_4$ mit Methionin	132
4.5.5. Umsetzung von $C(HgOAc)_4$ mit Arginin	132
4.5.6. Umsetzung von $C(HgOAc)_4$ mit K_2MoO_3S	133
4.5.7. Umsetzung von K_2MoO_3S mit $C(HgCl)_4$ bzw. $C(HgOAc)_4$ zur Darstellung von Lösungen für die UV-Spektrometrie	133
4.5.8. Lösung für die UV-Spektrometrie aus $C(HgCl)_4$ und Thiosalicylsäure	134
4.5.9. Lösungen zur Leitfähigkeitsmessung	134
4.5.9.1. Das System $C(HgCl)_4$ /Thioharnstoff	134
4.5.9.2. Das System $C(HgCl)_4$ /Thiosemicarbazid	134
4.6. Meßverfahren	135
4.7. Analytik	135
5. Literaturverzeichnis	136

1. Einleitung

1.1. Quecksilber in biologischen Systemen

1.1.1. Toxikologie

Beim Umgang mit Quecksilber und seinen Verbindungen ist äußerste Vorsicht geboten. Durch sie werden ähnliche Symptome wie bei Vergiftungen mit anderen Schwermetallen verursacht ¹⁾. Da die Therapie von Quecksilber-Vergiftungen meist mit Schwefel-Donor-Molekülen erfolgt, die zum Teil in der vorliegenden Arbeit verwendet werden, führt dieses Kapitel gleichzeitig in die Problematik der Quecksilber-Schwefel-Komplexe ein. Quecksilber hat im Vergleich zu allen anderen Metallen einen sehr hohen Dampfdruck von 1.2×10^{-3} Torr bei 20°C . Längere Inhalation führt zu chronischen Vergiftungen. Verschlucken des Metalls hat keine Intoxikation zur Folge. In Körperdepots angereichertes Quecksilber führt zu resorptiven Vergiftungen, z.B. bei Versprengung feinsten Tröpfchen aus zerbrochenen Thermometern im Gewebe.

Ionogene Verbindungen des Quecksilbers haben je nach ihrer Löslichkeit und Resorbierbarkeit im Organismus unterschiedliche Giftigkeit. Daher sind in den meisten Fällen Diquecksilber(I)-Verbindungen weniger giftig als die entsprechenden Quecksilber(II)-Verbindungen. So wurde z. B. HgCl_2 (Sublimat) als Desinfektionsmittel verwendet. Es gehört zu den stärksten Ätzgiften und wird auch als Suizidmittel genommen. Diquecksilber(I)-chlorid Hg_2Cl_2 wird nur in sehr kleinen Mengen resorbiert und fand früher Verwendung als Abführmittel und Diuretikum.

Gelangen Quecksilber-Verbindungen aus Fabriksabfällen in Oberflächen- und Grundwasser, so werden diese vielfach durch Bakterien methyliert. Diese Methylquecksilber-Verbindungen werden neben anorganischem Quecksilber besonders von Fischen und Krebsen aufgenommen und angereichert. Auf diesem Wege werden sie in die menschliche Nahrungskette eingeschleust. Die oft bis in unsere Tage hineinreichende bedenkenlose Anwendung von Fungiziden und Saatbeizmitteln, die Alkyl- oder Aryl-quecksilber-Verbindungen enthalten, trägt ebenfalls zur Einschleusung von Quecksilber in die Nahrungskette bei.

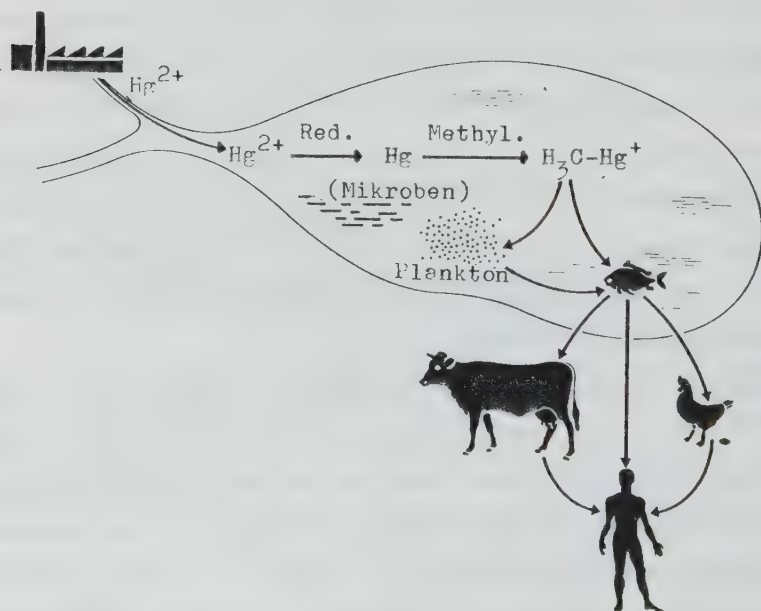


Abb. 1: Einschleusung von Quecksilber als Industrieabfall in Nahrungsketten.

Die Wirkungsweise und Toxizität rein anorganischer und organischer Quecksilber-Verbindungen unterscheidet sich grundsätzlich. Ionogene Quecksilber-Verbindungen reagieren leicht mit SH-Gruppen von Proteinen und wirken daher als starke Enzyminhibitoren. Chelatbildner können solche Enzymblockaden zumindest teilweise aufheben.

Organische Quecksilber-Verbindungen zeigen eine hohe Lipidlöslichkeit und gelangen vorzugsweise ins Zentralnervensystem. Gegenüber den ionogenen Verbindungen haben sie eine hohe biologische Halbwertszeit und reichern sich auch bei chronischer Aufnahme schneller an.

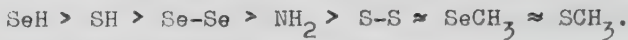
Eine Zwischenstellung nehmen Moleküle ein, in denen Quecksilber einmal organisch gebunden ist, das anderemal durch eine polare Gruppe ($-\text{OH}$, $-\text{COOCH}_3$, u. a.) reaktionsfähig bleibt. Quecksilber-Diuretika dieses Typs werden seit längerem durch verträgliche Sulfonamide ersetzt ²⁾.

Die Symptome einer chronischen Quecksilber-Vergiftung (Mercurielismus) durch ionogene Hg-Verbindungen sind in der folgenden Tabelle kurz zusammengefaßt.

Tab. 1: Symptome der chronischen Quecksilbervergiftung

Quecksilbersaum (HgS-Ablagerung im Zahnfleisch)
Ptyalismus, Parotisschwellung
Stomatitis mercurialis, Geschwürbildung
Erethismus mercurialis (psychische Erregbarkeit)
Psychesthenie, Konzentrationsschwäche
Tremor mercurialis (Intentionstremor, Zitterschrift)
Sprechstörungen (Psellismus mercurialis)

Bei organischen Quecksilber-Verbindungen sind die chronischen Vergiftungserscheinungen ähnlich wie bei den ionischen Verbindungen; sie führen aber zu schwereren Encephalopathien und führen häufiger zum Tode. In einer Studie über Methylquecksilber-Verbindungen wird über die Abhängigkeit bestimmter Krankheitsbilder von der Dosis berichtet ³⁾. Die Austauschrate zwischen Hg(II) und $[\text{CH}_3\text{Hg}]^+$ in wässriger Lösung wurde auch schon untersucht ⁴⁾. Die Affinität von $\text{CH}_3\text{Hg(II)}$ -Verbindungen unter Berücksichtigung wichtiger biologischer Moleküle nimmt in folgender Reihenfolge ab ⁵⁾:



Akute Vergiftungen, z. B. durch Verschlucken von Quecksilber-Lösungen, führen zunächst über Verätzung, Ödembildung und Schleimhautnekrosen zu Übelkeit, Koliken und Erbrechen. Eine äußerst heftige Gastroenteritis hält viele Stunden an und führt zu Eiweiß- und Elektrolytverlusten mit Austrocknungserscheinungen. In wenigen Stunden reagieren die Nieren zunächst mit Polyurie, gefolgt von Oligurie und - in schweren Fällen - Anurie mit Urämie und deren Folgen. Sie kann in drei bis acht Tagen zum Tode führen. Überlebt man diese kritische Phase, so stellt sich eine von heftigen Koliken begleitete Colitis mucomembranacea ein. Sie kann in zwei bis vier Wochen zum Spättdod führen.

Therapie: Nicht resorbierte Quecksilber-Verbindungen werden von Tierkohle oder Magnesiumoxid wirksam adsorbiert und inaktiviert. Vom Körper bereits aufgenommene Hg-Verbindungen werden mit speziellen Antidotem beseitigt ¹⁾⁶⁾ (Tab. 2). Große Wirksamkeit haben Chelatbildner, die möglichst eine

Thiolgruppe als funktionelle Einheit besitzen.

Tab. 2: Wichtige Quecksilber-Antidote

$\begin{array}{c} \text{NH}_2\text{CHCO}_2\text{H} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{SH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{HO}_2\text{CCHCHCO}_2\text{H} \\ \quad \\ \text{SH} \text{ SH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OH} \\ \quad \\ \text{SH} \text{ SH} \end{array}$
D-Penicillamin	Dimercepto- bernsteinsäure	2,3-Dimercepto- propenol-1
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{NCHCO}_2\text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{SH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{HO}_2\text{CCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{C}(=\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{SH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{NH}_2 \quad \text{O} \quad \text{CH}_2\text{SH} \end{array}$	
Cystein	Glutathion	

Resorbiertes Quecksilber wird durch 2,3-Dimerceptopropenol-1 (BAL) sehr gut gebunden und kann schnell ausgeschieden werden. Für Methylquecksilber-Verbindungen ist es jedoch nicht geeignet, weil sich dabei ein Komplex bildet, der die Blut-Hirn-Schranke leicht passieren kann und zu einer Anreicherung im Gehirn führt. D-Penicillamin wird wegen geringerer Nebenwirkungen gelegentlich BAL vorgezogen. Gute Wirkungen zeigen speziell bei Methylquecksilber-Vergiftungen N-Acetyl-D,L-penicillamin und Dimerceptobernsteinsäure.

Diese Komplexe diffundieren leicht durch Zellmembranen und führen zu einer schnellen Ausscheidung der giftigen Verbindungen. Die biologische Halbwertszeit der Methylquecksilber-Verbindungen im Organismus wird dadurch wesentlich verringert. Cystein und Glutathion sind als Komplexbildner im Körper weniger geeignet, da sie dort selbst bei Stoffwechselprozessen verbraucht werden.

1.1.2. Verwendung von Quecksilber-Verbindungen zum Studium biologischer Systeme

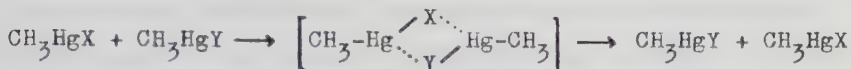
In den folgenden Ausführungen soll anhand charakteristischer Beispiele das Reaktionsverhalten von monofunktionellen Hg(II) -Verbindungen gegenüber schwefel- und stickstoffhaltigen Biomolekülen dargestellt werden.

In der Literatur wurden viele Arbeiten veröffentlicht, die sich mit der Wirkungsweise von Methylquecksilber-Verbindungen beschäftigen, jedoch nur spärliche Untersuchungen über Quecksilbermethane. Eines haben beide Verbindungsklassen gemeinsam; sie verhalten sich gegenüber Sulfhydrylgruppen monofunktionell, wobei die Quecksilbermethane, $\text{CH}_{4-n}(\text{HgX})_n$ ($n = 2,3,4$), jeweils n ($n = 2,3,4$) monofunktionelle Quecksilberatome pro Moleküleinheit enthalten.

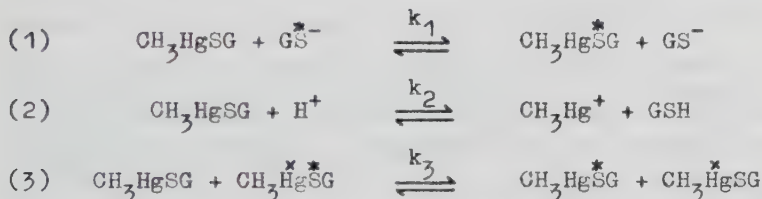
Das Methylquecksilberion, CH_3Hg^+ , tritt in biologischen Systemen monofunktionell auf. Bevorzugte Bindungsstellen sind die Thiolgruppen biologischer Moleküle ⁷⁾. Schon KATZ beobachtete vor mehr als dreißig Jahren, daß Hg(II) -Verbindungen native DNS denaturieren ⁸⁾. Chromosomenveränderungen durch Methylquecksilber-Verbindungen lenkte das Interesse der Forscher auf die Nucleosid- und Nucleotidchemie. Es gelang die Isolierung und Charakterisierung von Hg(II) -Nucleosidkomplexen ⁹⁾. Gut eignen sich auch Transfer-RNS-Moleküle, die schwefelhaltige modifizierte Nucleoside enthalten ¹⁰⁾¹²⁾. Beispiele solcher Nucleoside sind: 4-Thiouridin, 5-Methylaminomethyl-2-thiouridin, 2-Thiocytidin und 2-Methylthio- N^6 -isopentenyladenosin ¹¹⁾.

In toxikologischen Studien konnten BACH und WEIBEL zeigen ¹³⁾,

daß Komplexverbindungen mit Methylquecksilber labil sind. Aus mechanistischen Überlegungen postulierten sie einen nicht isolierbaren Übergangskomplex:



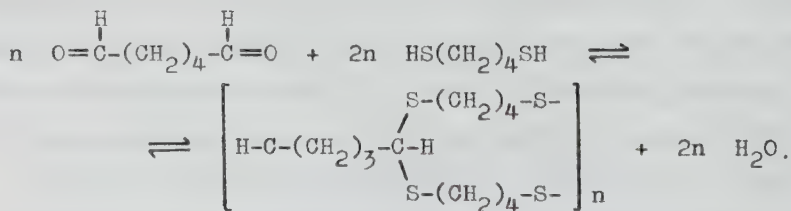
Gut untersucht ist das System $\text{CH}_3\text{Hg(II)}/\text{Glutathion}$ ¹⁴). Obwohl die thermodynamische Stabilität dieses Komplexes groß ist, treten leicht Austauschreaktionen ein. Der Ligandenaustausch findet durch drei Prozesse statt (GSH = Glutathion):



Reaktion (1) ist bimolekular und erfordert einen nucleophilen Ligandenaustausch. Diese Austauschreaktionen gehen sehr schnell vor sich und erreichen Geschwindigkeiten diffusionskontrollierter Reaktionen. Im Falle des Glutathionsystems beträgt $k_1 = 5,8 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ¹⁴). Der schnelle nucleophile Angriff am Methylquecksilber-Komplex wird durch dessen lineare Anordnung C-Hg-S sehr erleichtert. Die gleiche Anordnung finden wir auch bei den Tetraquecksilbermethanen, nur ist hier noch Besetzung der vier möglichen Koordinationsstellen der Komplex weiteren nucleophilen Angriffen aus sterischen Gründen weniger gut zugänglich. Zur thermodynamischen Stabilität gesellt sich eine hohe kinetische Inertheit.

Der Ligandenaustausch bei Reaktion (2) wird durch Protonen

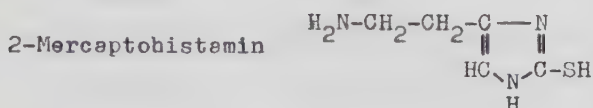
unterstützt ($k_2 = 6,0 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{-2} = 5,1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) ¹⁴⁾. Es entsteht wieder eine freie Koordinationsstelle am Quecksilber. Durch die kinetische Labilität dieser Methylquecksilber-Komplexe wird ein schnelles Abfangen dieser Verbindungen im Körper verhindert. Sie finden schnell neue Reaktionspartner, mit denen sie andere membrängängige Eigenschaften entwickeln und entziehen sich dadurch einer schnellen Ausscheidung. Zahlreiche nicht-toxische Abfengreagentien für Quecksilberverbindungen wurden in Abschnitt 1.1.1. schon genannt. Erwähnenswert ist noch die Darstellung eines polymeren Harzes, das selektiv Hg(II) -Ionen abzufangen vermag. Auf die Wirksamkeit gegenüber $\text{CH}_3\text{Hg(II)}$ -Verbindungen geben die Autoren leider nicht ein ¹⁵⁾. Sie setzten Glutardialdehyd mit Butandithiol unter Säurekatalyse um und erhielten ein mit Thioethergruppen bestücktes Polymerharz:



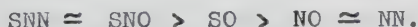
In Vergleichsexperimenten mit Cu(II) , Pb(II) , Ni(II) und Co(II) zeigte sich, daß diese Ionen eine wesentlich schwächere Bindungstendenz ans Polymerharz haben. Dieser Befund wird mit dem HSAB-Konzept von PEARSON ¹⁶⁾ erklärt, nach dem Hg(II) als weiche Säure und der Schwefel - gleichgültig, ob er als Thiol oder Thioether vorliegt - als weiche Base eingestuft wird. Die Quecksilber-Verbindungen sind daher thermodynamisch sehr stabil, während die härteren Säuren (Cu(II) , Pb(II) , Ni(II))

und Co(II)) schlechter an die weiche Base Schwefel koordinieren.

Gelangen Quecksilber-Verbindungen in die Blutbahn, so binden diese auch an Hämoglobin. Das an den Pyrrol-Stickstoff gebundene Quecksilber kann mit thiolhaltigen Chelatbildnern abgefangen werden, wie Cystein, 2-Mercaptoimidazol und 2-Mercaptohistamin ¹⁷⁾. Die Komplexbildungskonstante mit 2-Mercaptohistamin ist besonders hoch.



Die Versuche wurden bei physiologischen pH-Werten (pH = 6,9) durchgeführt. Außer den oben genannten Verbindungen wurden D,L-Penicillamin, 1-Mercaptopropionylglycin, Glutathion und Thiosalicylsäure getestet. Zu Vergleichszwecken wurden N-haltige Chelatbildner eingesetzt (EDTA, Glycin, Histamin, Imidezol). Die Autoren fanden eine sehr aufschlußreiche Reaktivitätsreihe der verwendeten Chelatbildner. Ihre Affinität nimmt gegenüber Hg(II)-Ionen in folgender Reihe ab:

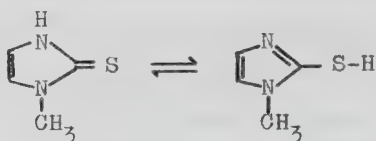


SNN-Chelat-Liganden sind z.B. 2-Mercaptohistamin und 2-Mercaptoimidazol. Weiterhin steht SNO für Cystein oder D,L-Penicillamin, SO für Thiosalicylsäure, NO für Glycin und NN für Imidezol.

Die Komplexbildungskonstanten $\log K_1$ mit schwefelhaltigen Liganden liegen zwischen 8 und 40 ¹⁷⁾, die entsprechenden Werte für EDTA bzw. Glycin betragen $\log K_1 = 22,1$ bzw. $\log K_1 = 9,44$ ¹⁸⁾¹⁹⁾. Man sieht, daß diese $\log K$ -Werte nicht

allein für Voraussagen über die Ablösung von Hg(II) aus Biomolekülen maßgebend sind.

Auch Methylquecksilber-Verbindungen zeigen eine hohe Bindungstendenz an Uracil, Thymin und die Imidazolgruppe von Histidin (Denaturierung von Nucleinsäuren bzw. Proteinen). In jüngster Zeit wurden Imidazol-Verbindungen auf ihre Verwendbarkeit als Antidot für CH_3Hg -Verbindungen untersucht. Einige Bedeutung scheint 1-Methylimidazolin-2-thion zu erlangen ²⁰⁾.



Tautomerie von 1-Methylimidazolin-2-thion

Da Cystein als Ligandenmolekül in der vorliegenden Arbeit eingesetzt wurde, soll auf ein Experiment von RABENSTEIN et al. mit Methylquecksilber-Verbindungen CH_3HgX (X = Halogen) eingegangen werden ¹⁴⁾. Cystein wurde in unterschiedlichen Molverhältnissen mit CH_3HgX in wäßriger Lösung umgesetzt und die Komplexlösungen mit ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie untersucht. Die Autoren konnten beweisen, daß Cystein im gesamten pH-Bereich über Schwefel an Quecksilber gebunden wird. Dagegen koordiniert S-Methyl-Cystein bei pH 13 nicht. Glutathion bindet unterhalb pH 5 sogar zwei CH_3Hg -Einheiten an die Thiolgruppe. Die kinetische Labilität von sulfhydrylkomplexierten Methylquecksilber-Verbindungen wird auf die Fähigkeit der Thiolgruppe zurückgeführt, ein zweites CH_3Hg -Molekül an sich zu binden.

Beim Studium enzymatischer Fehlleistungen, die durch Quecksilber-Verbindungen hervorgerufen werden, interessiert beson-

ders die Art der Fixierung und die chemische Umgebung des Quecksilbers in einem Protein. Als Vorversuche zu einem tieferen Verständnis können Strukturaufklärungen an einfachen Peptid- und Aminosäurekomplexen dienen (21-24).

Tab. 3: Bildungskonstanten von Methylquecksilberverbindungen (6)14)

Ligand	Komplex	$\log K_f$
Acetylglycin	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{HgCH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	2.68
Methylemin	$\text{CH}_3\text{Hg}^+\text{NH}_2\text{CH}_3$	7.57
N-Methylimidazol	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}^+ \text{---} \text{C} \text{---} \text{N} \\ / \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{Hg} \quad \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$	6.96
Methionin	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{S}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCO}_2\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{Hg} \quad \quad \text{NH}_3^+ \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1.94
Glutathion	$\begin{array}{c} ^-\text{O}_2\text{CCHCH}_2\text{CH}_2\text{CONHCHCONHCH}_2\text{CO}_2^- \\ \quad \quad \\ \text{NH}_3^+ \quad \quad \text{CH}_2\text{-SHgCH}_3 \end{array}$	15.9
Chlorid	CH_3HgCl	5.25
Hydroxid	CH_3HgCH	9.37

Studien an Metallothionein, einem Metalloprotein mit einer Molmasse von ca. 8000 - 10000, führten zu weitreichenden Kenntnissen über die Toxizität des Quecksilbers. Auch Zink

und Cadmium werden an dieses Protein gebunden ²⁵⁾.

Gut kristallisierende Verbindungen erhielt man aus Methylquecksilberchlorid und D,L-Penicillamin (pen) ²⁶⁾. Dieser Penicillamin-Komplex ist für die Diskussion eigener Resultate von Bedeutung, da er Vergleiche mit dem $C(Hg\ cys)_4$ -Komplex (cys = Cystein) zuläßt.

Die Autoren erhielten zwei Verbindungen: Methyl-D,L-Penicillaminatomethylquecksilber-monohydrat,

$[CH_3Hg\{SC(CH_3)_2CH(NH_3^+)CO_2^-\}] \cdot H_2O$, und μ -D,L-Penicillaminato-bis[methylquecksilber], $CH_3HgSC(CH_3)_2CH(CO_2^+)NH_2HgCH_3$. In der Verbindung $[HgCH_3(pen)] \cdot H_2O$ ist das Quecksilber über die deprotonierte Sulfhydrylgruppe mit der Aminosäure verknüpft, während bei $[Hg_2(CH_3)_2(pen)]$ eine zweite Methylquecksilber-Einheit an die Aminogruppe geheftet ist. Dieses Resultat wurde nicht unmittelbar erwartet, da die Instabilität von CH_3Hg /Pyridin-Komplexen schon länger bekannt ist ²⁷⁾. Während die Reaktion von Quecksilber-Verbindungen mit der SH-Gruppe über den gesamten pH-Bereich abläuft, geschieht eine Koordination an den Aminostickstoff vorzugsweise im Neutralbereich. Bei teilweiser Inaktivierung des Stickstoffs der Aminogruppe durch Acetylierung, z. B. bei N-Acetyl-L-Cystein, binden sich in saurer Lösung sogar zwei Methylquecksilber-Moleküle an ein Schwefelatom ²⁸⁾. Die oben geschilderten Verbindungen haben eine nahezu lineare C-Hg-S- bzw. C-Hg-N-Anordnung, wie sie für Hg(II) charakteristisch ist. Weitere Koordination am Quecksilber durch Schwefel- und Sauerstoffatome durch Nachbarmoleküle im Kristallverband kann bestenfalls als schwache van-der-Waals-Wechselwirkung interpretiert werden ($R(Hg-S) > 335$ pm, $R(Hg-O) > 285$ pm). Diese strukturellen Befunde unter-

streichen den schwachen Lewis-Säure-Charakter von Organoquecksilber-Verbindungen $RHgXR'$ (R = Alkyl-Rest, R' = beliebiger organischer Rest, $X = S, N, O$).

Höhere Koordinationszahlen in Organoquecksilber-Verbindungen sind auch mit gut komplexierenden Liganden, wie 2,2'-Bipyridyl, nicht gelungen. Es bilden sich nur zwei starke Metall-Ligand-Bindungen aus ²⁹⁾. Das Hg-Atom ist hier unsymmetrisch cheliert und die planare $CHgN_2$ -Baugruppe ist von der sp^2 -Geometrie weit entfernt. Die gleichen Verhältnisse findet man bei Mercaptopyrimidin-Komplexen ³⁰⁾.

Tetrakis(acetoxyquecksilber)methan, $C(HgOAc)_4$, ist zur Darstellung von Protein-Schwermetall-Derivaten gut geeignet ³¹⁾³²⁾.

Auch für $C(HgOAc)_4$ ist die SH- oder Thioketogruppe der bevorzugte Bindungsort. Diese selektiven Eigenschaften als "Sonde" für Schwefelatome nutzten LIPPARD et al. ³¹⁾ in ihren Experimenten aus. Mit 6-Thioguanosin erhielten die Autoren einen (4:1)-Komplex. Wird ein Mol $C(HgOAc)_4$ mit drei Mol N,N-Dimethyl-2-aminoethanthiol umgesetzt, so resultiert ein monofunktionelles Quecksilber-Derivat. Tatsächlich konnte die Bildung eines (1:1)-Komplexes mit 6-Thioguanosin beobachtet werden. Mit der tRNA^{Val}, die ein Mol Thiouridin enthält, konnte bei geeigneter Magnesiumionen-Konzentration ein (1:1)-Komplex mit diesem monofunktionellen Tetraquecksilbermethan-Derivat erhalten werden. Hier konnten die Autoren den seltenen Fall einer reversiblen Quecksilber-Schwefel-Bindung unter milden Bedingungen (pH 7,0, 25°C) UV-spektrometrisch verfolgen.

Durch Scanning-Transmissions-Elektronen-Mikroskopie können mit $C(HgOAc)_4$ umgesetzte schwefelhaltige Proteine wegen der

hohen Elektronendichte des Reagens unmittelbar sichtbar gemacht werden ³²⁾. Durch geringen analytischen Aufwand können Länge und Molekulargewicht von Proteinen schnell ermittelt werden.

1.1.3. Die Quecksilber-Schwefel-Bindung

1.1.3.1. Bemerkungen zur Metall-Schwefel-Bindung

Schwefel ist im Vergleich zu den anderen beiden wichtigen Donoratomen Sauerstoff und Stickstoff weniger elektronegativer und verfügt außerdem als Element der dritten Periode über tiefliegende leere 3d-Orbitale.

MO-Berechnungen an Thioethermolekülen stellen die Beteiligung von d-Orbitalen an Reaktionen dieser Moleküle in Frage ³³⁾.

Bis heute ist nicht geklärt, ob leere 3d-Orbitale, polarisierbare 3p-Elektronenpaare oder andere Ursachen die vielfältige Chemie der Metall-Schwefel-Komplexe begründen.

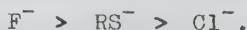
Die Koordinationsfähigkeit des Schwefels gegenüber einem Metallzentrum fällt meist in folgender Reihe ab ³⁴⁾:



Jorgensen stellt R_2S in der spektrochemischen Reihe zwischen Wasser und Ammoniak ³⁵⁾:



und RS^- zwischen F^- und Cl^- :



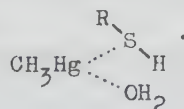
Die geringe Affinität neutraler Schwefel-Liganden zur Anlagerung von H^+ läßt instabile Komplexe mit a-Metallen und stabile Komplexe mit b-Metallen erwarten ³⁶⁾. Innerhalb der b-Klasse (z. B. Hg^{2+}) werden besonders Metalle in niedrigen

Oxidationsstufen, vorzugsweise solche mit gefüllten oder fast gefüllten d-Orbitalen, stabile Komplexe mit neutralen Schwefel-Liganden bilden, denn zusätzlich sorgt hier eine Metall $\rightarrow$ Ligand - π - Rückbindung für eine hohe Komplexstabilität.

1.1.3.2. Theorie und Beispiele zur Quecksilber-Schwefel-Bindung

Einblicke in die Affinität einiger Schwefel-Liganden gegenüber Hg(II) ergab eine Studie über die Ablösegeschwindigkeit von gebundenem Hg(II) in Hämoglobin ¹⁷⁾³⁷⁾. Innerhalb von 24 Stunden konnte mit verschiedenen Thio-Liganden Hg(II) quantitativ aus dem Häm-Komplex herausgelöst werden. Man fand, daß nicht nur die Stabilitätskonstante des Quecksilber-Schwefel-Komplexes die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt, sondern daß die Molmasse des Liganden einen wesentlichen Einfluß hat. Offensichtlich bestimmt ein vorgelagerter Schritt die Reaktionsgeschwindigkeit, wie es auch bei der Umsetzung von $C(HgCl)_4$ mit 2-Mercaptoethylammoniumchlorid beobachtet wird. Die Wirksamkeit von Chelatliganden nimmt in der Reihe $SNN \approx SNO > SO > NO \approx NN$ ab (Vgl. S. 9).

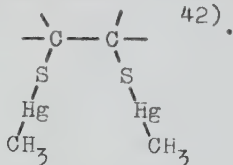
So liegt der Umsetzung von CH_3Hg -Verbindungen mit Glutathion offenbar eine diffusionskontrollierte Reaktion zugrunde ¹⁴⁾. Diskutiert wird eine Zwischenstufe der Form



Von Methylquecksilber-Verbindungen weiß man, daß sie mit zwei Thio-Liganden-Molekülen gleichzeitig koordinieren können ²⁶⁾²⁸⁾. Die Reaktion mit Dithiocarbamaten führt zu dreifach koordiniertem Quecksilber ³⁸⁾. Die Hg-S-Bindungslängen (deformiertes

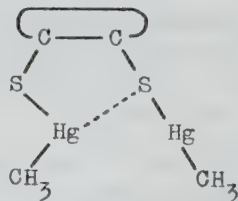
Tetraeder) bei entsprechenden Hg(II)-Komplexen betragen 244 und 265 pm. Auch schwefelverbrückte Strukturen sind bekannt ($R(Hg-S)$ 240-258 pm)³⁹⁾.

Eine Auflistung der Hg-S-Abstände zweifach koordinierter Hg(II)-Verbindungen ergab Werte zwischen 232 und 242 pm⁴⁰⁾ (226). Der kürzeste interatomare Hg-S-Abstand wurde bei $Hg(SCH_3)_2$ gefunden (325 pm)⁴¹⁾. Bei organischen Hg-Verbindungen haben Koordinationszahlen größer als zwei meist eine Abknickung der linearen C-Hg-S-Bindung zur Folge. Flexible Dithiole, wie 2,3-Dimercaptopropen-1-ol, ergeben mit Methylquecksilberhalogeniden keine Chelatkomplexe, sondern binucleäre Komplexe vom Typ



Starre Dithiole bilden mit Methylquecksilberhalogeniden chelatähnliche Strukturen, wobei

eine C-Hg-S-Einheit annähernd linear bleibt, während die zweite deutlich abknickt. Damit geht eine Erhöhung der Stabilitätskonstanten einher,



was bei Pyridin- bzw. 2,2'-Bipyridyl-Komplexen gezeigt werden konnte⁴³⁾.

Die Stärke einer Quecksilber-Schwefel-Bindung variiert in weiten Grenzen. Sie reicht von schwachen Wechselwirkungen gegenüber organischen Sulfiden⁴⁴⁾45) bis hin zu starken kovalenten Bindungen. Für $Hg(SCN)_2$ wurde sogar schon eine Hg-S-Doppelbindung diskutiert⁴⁶⁾47). Die Bindungskraftkonstanten für repräsentative $Hg(SR)_2$ -Verbindungen liegen bei 183 Nm^{-1} ⁴⁸⁾.

Einsicht in die Bindungsverhältnisse von Quecksilber und Schwefel liefert auch die UV-Spektroskopie⁴⁹⁾. In $\text{Hg}(\text{SR})_2$ -Verbindungen hat die Hg-S-Bindung partiellen Doppelbindungscharakter aufgrund einer schwachen π -Wechselwirkung der gefüllten $3p$ -Orbitale des Schwefels mit den leeren $6p$ -Orbitalen des Quecksilbers. Meist betätigt sich Quecksilber gegenüber Schwefel-Liganden als π -Elektronenakzeptor⁴⁹⁾⁵²⁾. Die Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) liefert Informationen über die Ladungsverteilung in Molekülen und gestattet daher Aussagen über die Stärke einer chemischen Bindung. Quecksilber-Schwefel-Verbindungen sind aber mit der UPS noch nicht systematisch untersucht worden. Die vorliegenden Daten haben noch zu keiner über den jeweiligen Einzelfall hinausgehenden Theorie geführt⁵²⁻⁵⁵⁾.

Der Ligandenrest R am Schwefel hat einen Einfluß auf die Kraftkonstante der Hg-S-Bindung. Elektronendonatoren, z. B. Alkylgruppen, erniedrigen durch Erhöhung der Elektronendichte am S-Atom die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Quecksilber und Schwefel und verringern die Polarisität der σ -Hg-S-Bindung. Gleichzeitig sinkt die Bindungsstärke der synergistischen $\text{S}(3p) \rightarrow \text{Hg}(6p)$ π -Bindung⁵⁶⁾. Offenbar ist die Erniedrigung der Nucleophilie des Schwefels für die Schwächung der Bindung verantwortlich.

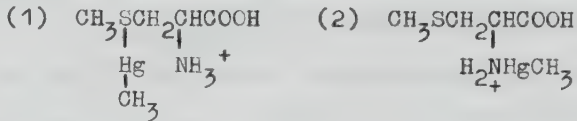
Es muß theoretisch noch geklärt werden, weshalb nicht allein die Nucleophilie eines Thio-Liganden, beispielsweise einer einfachen Alkylthio-Verbindung, die Bindungskraftkonstante der Hg-S-Bindung bestimmt⁵⁶⁾⁵⁸⁾. Weitere Einflüsse auf die Bindungskraftkonstante werden diskutiert (Molekulargewicht des Liganden, Abstoßung zwischen nicht-bindenden Elektronen

am Schwefel und den 5d-Elektronen am Quecksilber).

1.1.3.3. Konkurrenz zwischen S-, N- und O-Donatoren

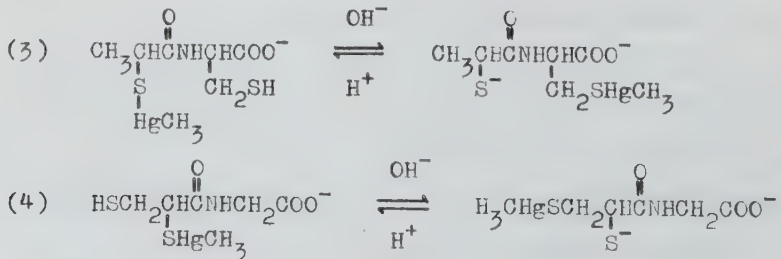
Durch ^1H - und ^{199}Hg -NMR-Untersuchungen konnte am System Methionin/ CH_3Hg der Bindungsort von Quecksilber an der Aminosäure bei unterschiedlichen pH-Werten studiert werden (59).

Bei $\text{pH} < 1$ liegt ausschließlich Bindung des Quecksilbers über den Schwefel vor (1), während bei $\text{pH} > 7$ die Bindung über Stickstoff (2) dominiert.



Eine Zwischenstufe mit sauerstoffgebundenem CH_3Hg an der Carboxylgruppe bei mittleren pH-Werten konnte nicht eindeutig charakterisiert werden.

Liegt der interessante Fall zweier Schwefelatome in einem Molekül vor, so kann bei Unterschub an Quecksilber meist die Koordinationsstelle durch Veränderung des pH-Wertes variiert werden. Ein gut untersuchtes Beispiel ist das System $\text{CH}_3\text{Hg}/2$ -Mercaptopropionyl-L-Cystein (3) bzw. 2,3-Dimercaptopropionylglycin (4) (60).



Die Konkurrenz zwischen Schwefel- und Sauerstoff-Koordination tritt bei den Bindungsisomeren von $C_6H_5SO_2HgC_6H_5$ auf ⁶¹⁾.

Der O-Typ entsteht durch Kristallisation aus dem Sulfinato-S-Komplex. Die Verbindung $C_2H_5SO_2HgC_2H_5$ gehört im festen Zustand zum S-Typ, in Lösung koordiniert die Ethansulfinat-Gruppe über Sauerstoff ⁶¹⁾.

Als Orientierungshilfe für die Bindungstendenz von Organo-quecksilber-Verbindungen an polyfunktionelle Schwefel-Liganden in unterschiedlichen pH-Bereichen ist eine Zusammenschau nützlich ⁵⁹⁾.

Tab. 4: Bevorzugte Koordinationsstellen von Methylquecksilber-Verbindungen an S-, N- und O-Liganden in Abhängigkeit vom pH-Wert ⁵⁹⁾.

pH 1:	SH	>	RSR	>	H ₂ O	>	-COOH	>	-NH ₂
pH 3:	SH	>	RSR	~	-COOH	>	H ₂ O	>	-NH ₂
pH 5:	SH	>	-COOH	>	RSR	>	-NH ₂	~	H ₂ O, OH ⁻
pH 7:	SH	>	-NH ₂	>	OH ⁻	>	-COOH	>	RSR
pH 9:	SH	>	-NH ₂	>	OH ⁻	>	-COOH	>	RSR
pH 11:	SH	>	OH ⁻	>	-NH ₂	>	-COOH	>	RSR

1.2. Eigenschaften und Bedeutung von Thio-Liganden

1.2.1. Theorie und Beispiele zur Elektronenübertragung von Schwefel-Liganden

BENNETT beobachtete als erster die schnellere Reduzierbarkeit von Co(III)-Schwefel-Komplexen im Vergleich zu den homologen Sauerstoff-Komplexen ⁶²⁾. Beobachtungen an Cystein- und Methionin-Komplexen erhärteten die Rolle des Schwefelatoms

als Elektronenüberträger ⁶³⁾.

Dieser "inner-sphere" Elektronenübergang tritt auch bei verbrückten Thioether-Komplexen auf ⁶⁴⁾. Allerdings ist ihre Fähigkeit, als Elektronenüberträger zu wirken, um Größenordnungen geringer als bei Thiolat-Verbindungen ⁶⁵⁾.

Hier fungieren z. B. Mercaptoessigsäure, 2-Mercaptobenzoesäure und 2-Mercaptoethylamin über das S-Atom als Elektronenbrücke zwischen Cr(II)- und Cr(III)-Komplexen ⁶⁵⁾. Bei diesen Verbindungen mit einer Cr-S-Bindung erscheinen im UV-Spektrum Charge-Transfer-Banden zwischen 240 und 340 nm. Starke CT-Banden von Metall-Schwefel-Komplexen in diesem Bereich deuten meistens auf ein hohes Elektronenübertragungspotential des Schwefels hin ⁶⁵⁾. Diese Banden können als Indiz für Metall-Schwefel-Bindungen gelten.

Besonders schnelle Elektronenübertragungsreaktionen werden bei leicht oxidierbaren Thio-Liganden beobachtet (Cystein, Mercaptoessigsäure, 2-Mercaptopropionsäure) ⁶⁶⁾. In der Biochemie werden solche Phänomene auch unter den Begriffen "Superaustausch" (superexchange) ⁶⁷⁾ und "Resonanz-Übertragungsmechanismus" (resonance-transfer-mechanism) ⁶⁸⁾ diskutiert.

1.2.2. Zur Reaktivität koordinierter Schwefel-Liganden

Kinetische Studien zur Substitution von Dialkylsulfiden und Mercaptanen an Pt(II) ⁶⁹⁾ und mit symmetrischen Dialkylsulfiden an Pd(II) ⁷⁰⁾ sind schon bekannt. Auch an Ru(II)-Komplexen hat man Austauschreaktionen mit Thio-Liganden studiert ⁷¹⁾. Alle Versuche zeigten, daß es keinen klaren Zusammenhang zwischen Nucleophilie und Basizität bei Mercaptanen gibt. Korrelationen der Reaktionsgeschwindigkeiten mit

der Kettenlänge bzw. deren Verzweigungsgrad bei symmetrischen Dialkylsulfiden sind nicht mit Sicherheit zu erkennen ⁷⁰⁾.

Diese Versuche machen Vorhersagen aufgrund des Prinzips der harten und weichen Metallionenakzeptoren ⁷⁶⁾ und der a- und b-Klasse-Akzeptoren ⁷⁷⁾ bei Schwermetallionen mit unvollständig gefüllten d-Schalen problematisch.

Weiterhin von Interesse sind Schwefel-Liganden wegen ihrer Beeinflussung des Redoxpotentials von Metall-Ionen ⁷²⁾.

Der trans-Einfluß von $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ im Vergleich zu $\text{H}_3\text{CSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ist an Ethylendiammin-Co(III)-Komplexen untersucht worden. Nur der Thiol-ligand lockert die trans-ständige Co-N-Bindung ⁷³⁾.

Kinetische Studien des trans-Effektes von $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{Te}$ an $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}]$ -Gruppen zeigten eine Zunahme in dieser Reihenfolge. Dieses Ergebnis wird der zunehmenden Polarisierbarkeit in der Reihe $\text{S} < \text{Se} < \text{Te}$ zugeschrieben ⁷⁴⁾⁷⁵⁾.

Schwefel-Liganden zeigen oft ein sehr unterschiedliches Verhalten gegenüber anorganischen Hg^{2+} - und organischen R_2Hg^+ -Ionen. So liegen zum Beispiel die Gleichgewichtskonstanten für einen $\text{Hg}(\text{SR})_2$ -Komplex bei 3×10^5 ⁷⁸⁾ und für CH_3HgSR bei 87 ⁵⁹⁾. Obwohl diese Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln, bei unterschiedlichen Ionenstärken und pH-Werten ausgeführt wurden, kann dieser große Unterschied nicht hauptsächlich auf die Versuchsbedingungen zurückgeführt werden.

In der Reihe der IIb-Metallionen Zn(II) , Cd(II) und Hg(II) (alle haben nd^{10} -Konfiguration) findet man gegenüber RS^- eine geringe Zunahme der Affinität in der Reihe $\text{Zn(II)} < \text{Cd(II)}$, aber einen starken Zuwachs von Cd(II) nach Hg(II) ⁷⁷⁾. Die große Affinität von Hg(II) gegenüber neutralen und anionischen

Tab. 5: Gleichgewichtskonstanten verschiedener Hg(II)-Verbindungen gegenüber neutralen Thioether-Liganden ³⁴⁾

	K_{eq}	Ligand
$Hg^{2+}(aq)$	3.2×10^5	$S(CH_2CH_2OH)_2$
CH_3Hg^+	87	Methionin
$HgCl_2$	50	Tetrahydrothiophen in Benzol
$HgBr_2$	67	Tetrahydrothiophen in Benzol
HgI_2	38	Tetrahydrothiophen in Benzol

Tab. 6: Gleichgewichtskonstanten von Metall-Ionen gegenüber Thioethern ³⁴⁾

M	K_{eq} (1:1 Komplex)	Bedingungen ^{a)}
Mn(II)	0.5	25°C, 50% EtOH/H ₂ O, I = 1
Cu(II)	1.0	25°C, 50% EtOH/H ₂ O, I = 1
Cu(I)	$10 - 10^2$	20°C, 1M CH ₃ CN/H ₂ O, I = 0.1
Ag(I)	3.2×10^3	25°C, 50% EtOH/H ₂ O, I = 1
Ag(I)	4×10^3	20°C, H ₂ O, I = 1
$[(NH_3)_5Ru(II)]$	$> 10^5$	25°C, 0.1M HTFA, I = 0.2
$[(NH_3)_5Ru(III)]$	$> 1.6 \times 10^{-2}$	25°C, 0.1M HTFA, I = 0.2
$[(dien)Pd^{II}(OH_2)]$	$\sim 10^4$	25°C, 80% MeOH/H ₂ O
Hg(II)	3.2×10^5	20°C, H ₂ O, I = 1, pH = 3
CH_3Hg^+	87	25°C, EtOH/H ₂ O, I = 0.2

a) HTFA = Trifluoressigsäure

Schwefel-Liganden läßt aufschlußreiche Vergleiche zu mit d⁸- und d⁶-Metall-Ionen, die auch eine große Affinität gegenüber Schwefel-Liganden zeigen, z.B. Pd(II)(d⁸) und Ru(II)(d⁶).

Diese Ähnlichkeiten im Reaktionsverhalten von Metallen unterschiedlicher Elektronenkonfiguration warten noch auf eine theoretische Erklärung. Lehrreich ist ein Blick auf die Gleichgewichtskonstanten von Ru(II)- und Ru(III)-Schwefel-Komplexen, die aufgrund ihres ähnlichen Reaktionsverhaltens Vergleiche und damit Voraussagen zur Bildungstendenz entsprechender Hg(II)-Verbindungen zulassen ⁷¹⁾. Auch die schwächere Bereitschaft zur Ausbildung von N- und O-Donor-Komplexen paßt in dieses Bild.

Tab. 7: Gleichgewichtskonstanten verschiedener Liganden gegenüber $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ und $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ³⁴⁾⁷¹⁾

Ligand	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$
H ₂ S	1.5×10^3	2.4×10^{-4}
HS ⁻	1.5×10^6	2.4×10^{13}
S ²⁻	1.5×10^9	
H ₂ O	1	1
OH ⁻	6×10^2	6×10^{11}
(CH ₃) ₂ S	$\geq 10^5$	$\geq 1.6 \times 10^{-2}$
Thiophen	$\sim 10^1$	2.5×10^{-8}
Pyridin	2.4×10^7	6×10^3
Imidazol	2.8×10^6	1.9×10^6
N ₂	3.3×10^4	4×10^{-13}
NH ₃	3.5×10^4	1.6×10^5
Cl ⁻	0.4	1.05×10^2

Thiolato-Verbindungen, wie Mercaptoessigsäure und 2-Mercaptoethylemin, verursachen einen deutlichen trans-Einfluß bei

Co(III)-Komplexen, z. B. $\text{Co(en)}_2(\text{SCH}_2\text{COC}) + ^{79}$). Die zum Schwefel trans stehende Co-N-Bindung wird gegenüber den anderen Co-N-Bindungen verlängert. Da im Redox-Übergangszustand die trans-Ligand-Bindung gelockert werden muß, erleichtert die Bindungsverlängerung im Grundzustand die Reduzierbarkeit von Co(III) ⁸⁰). Thioether-Komplexe zeigen keinen trans-Einfluß ⁷³). In folgender Reihe nimmt für Co(III) der trans-Einfluß ab: $\text{SO}_3^{2-} > \text{RSO}^- > \text{RSO}_2^- > \text{RS}^- > \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \approx \text{RSR}$ ⁷³).

1.2.3. Metall-Schwefel-Zentren in Enzymen

Schwefelhaltige Aminosäuren gehören oft zur Koordinations-sphäre der Metallzentren in Metallo-Proteinen ²¹⁾⁸¹⁾⁸²). Diese Metall-Enzym-Komplexe sind an wichtigen Redoxvorgängen im Organismus beteiligt. Im Cytochrom c ist Methionin im Porphyrinring an Eisen gebunden ⁸³). Zwei Cysteinreste binden Eisen im Ferredoxin ⁸⁴). Redoxproteine mit der Cubaneinheit Fe_4S_4 enthalten $(-\text{Cys-S-Fe})_4\text{S}_4$ -Baugruppen ⁸⁵⁾⁸⁶). Metall-Schwefel-Proteine spielen eine wichtige Rolle bei der Photosynthese und der Stickstoff-Fixierung ⁸⁷). Seine besondere Fähigkeit zur Elektronenübertragung macht Schwefel zum unentbehrlichen Element in Redoxenzymen. Gleichzeitig wird deren Tertiärstruktur durch Metall-Schwefel-Wechselwirkungen stabilisiert ⁸¹⁾⁸⁸).

1.3. Quecksilbermethane

1.3.1. Entwicklungslinien

Die Geschichte der mercurierten Methanderivate reicht zurück bis ans Ende des 19. Jahrhunderts, als K. A. HOFMANN aus Quecksilberoxid, Kaliumhydroxid und Ethanol eine Verbindung erhielt, die er "Oxymercurbid" nannte ⁸⁹⁾. Aus seinen analytischen Daten schloß er auf ein mercuriertes Ethanderivat. Da er auch aus längerkettigen Alkoholen und Aldehyden, niemals jedoch aus Derivaten des Methans, immer das gleiche Produkt erhielt, wurde sein Glauben an ein mercuriertes Ethanderivat der Bruttoformel $C_2Hg_6O_4H_2$ gestärkt ⁹⁰⁾⁹¹⁾.

Erst D. GRDENIC fand als Grundkörper des Hofmannschen Mercurbids die tetraedrische CHg_4 -Einheit. Er gab dieser Verbindung in Analogie zur Millonschen Base ⁹²⁾⁹³⁾ den Namen "Hofmannsche Base" ⁹⁶⁾. Nach seinem ersten Vorschlag sind die CHg_4 -Baugruppen über Oxoniumbrücken der Form $C-Hg-(OH)-Hg-C$ miteinander verknüpft. Er betrachtete die Hofmannsche Base als ein Kondensationsprodukt des unbekannten Tetrakis(hydroxomercuri)methans, $C(HgOH)_4$. Ein neuer Strukturvorschlag wurde im Arbeitskreis BREITINGER wahrscheinlich gemacht ⁹⁴⁾⁹⁵⁾.

Daneben sind im Kristallverband der Hofmannschen Base gegen andere Ionen austauschbare Hydroxid-Ionen vorhanden, deren Zahl je nach Darstellungsort und Trocknungsgrad variiert: $(CHg_4 \cdot O_{n/3} \cdot O_{4-n/2})^{n/3} + OH_{n/3}^-$, $0,66 < n < 1,33$.

Strukturbestimmungen von Tetrakis(acetoxy)- und Tetrakis(trifluoracetoxyquecksilber)methan zeigen, daß diese Verbindungen Tetramercurimethan-Einheiten enthalten ⁹⁶⁾⁹⁷⁾.

Auch $C(HgCN)_4 \cdot H_2O$ ist röntgenografisch charakterisiert ⁹⁸⁾.

In der Folgezeit konnten weitere Moleküle vom Typ $C(HgX)_4$ isoliert werden ($X = \text{Halogen, Pseudohalogen, } -SCH_3$) ⁹⁹⁻¹⁰²).

Auch eine schwefelverbrückte Polymerverbindung, CH_4S_2 , ist darstellbar ¹⁰²). Strukturbestimmungen konnten wegen der schlechten Kristallisationsbereitschaft dieser Substanzen erst bei zwei Verbindungen durchgeführt werden, nämlich vom $C(HgCl)_4$ /DMSO-Komplex ¹⁰³) und von Bis(chloroquecksilber)-methan, $CH_2(HgCl)_2$ ¹⁰⁴⁾¹⁰⁵).

Nach der Borestermethode von MATTESON lassen sich, ausgehend von $CH_{4-n}[B(OCH_3)_2]_n$, Quecksilbermethane $CH_{4-n}(HgX)_n$ ($2 \leq n \leq 4$) mit geringerem Mercurierungsgrad herstellen ¹⁰⁵⁾¹⁰⁶).

Aus Röntgenstrukturen der Tetramercurimethane ist die Lokalisation der Hg-Atome sehr genau bekannt. Die Länge einer Hg-Hg-Tetraederkante beträgt 335 pm (Mittelwert). Dieser Abstand ist größer als die Summe der van-der-Waals-Radien für Quecksilber ¹⁰⁷). Daher schließt GRDENIĆ intramolekulare Hg-Hg-Kontakte aus.

Allerdings liegt dieser Abstand unterhalb des zweitnächsten Hg-Hg-Abstandes in festem metallischem Quecksilber (347 pm) ¹⁰⁸), aber weit oberhalb des Hg-Hg-Abstandes in Hg-Ketten (264 pm) ¹⁰⁹).

Limitierend für viele Untersuchungen, z. B. Aufnahme von Lösungsspektren, ist die schlechte Löslichkeit der meisten $C(HgX)_4$ -Verbindungen. Nur für $X = Cl, Br$ und I stellt man eine mäßige Löslichkeit in DMSO fest.

kürzlich gelang die Darstellung löslicher Tetramercurimethane aus Hofmann-Base in einem NH_3/NH_4^+ -Puffer ¹¹⁰). In eigenen Versuchen konnten wasserlösliche Komplexe mit S-Donor-Molekülen dargestellt werden, die zusätzlich eine hydrophile funktionelle Gruppe enthalten (Carboxyl- oder Aminogruppe).

1.3.2. Die Bindung in Quecksilbermethanen

Eine Bindung zwischen zwei Atomen wird durch Abstand und Bindungskraftkonstante hinreichend charakterisiert ¹¹¹⁾. Da die Geometrie des CHg_4 -Tetraeders sehr genau bekannt ist und für alle bisher untersuchten Vertreter als konstant angesehen werden kann, genügen Schwingungsdaten zur Berechnung der C-Hg-Kraftkonstanten. Kernresonanzspektren und Elektronenanregungsspektren verfeinern das Bild.

1.3.2.1. Berechnung von Kraftkonstanten

In Tetraquecksilbermethanen können die Valenzschwingungen $\nu_d(\text{CHg}_4)$ (T_2) wegen ihres Frequenzabstandes von allen anderen Schwingungsmoden als abgekoppelt gelten. Unter dieser Voraussetzung können aus den Wellenzahlen $\bar{\nu}_d$ von $\nu_d(\text{CHg}_4)$ mit der Näherung der high frequency-low frequency separation ¹¹²⁾ Valenzkraftkonstanten für die C-Hg-Bindungen abgeschätzt werden ⁹⁹⁾.

Tab. 8: Gemittelte Wellenzahlen $\bar{\nu}_d$ der Schwingungen $\nu_d(\text{CHg}_4)$ und Kraftkonstanten $f_r - f_{rr}$ für die C-Hg-Bindungen ⁹⁹⁾

	F	Cl	Br	I
$\bar{\nu}_{dR}/\text{cm}^{-1}$	693	667	649	624
$\bar{\nu}_{dR}^2/10^3 \text{ cm}^{-2}$	480	445	421	389
$f_r - f_{rr}/\text{Nm}^{-1}$	244	226	214	198

Man findet eine nahezu lineare Beziehung zwischen den Kraftkonstanten $f_r - f_{rr}$ und der Elektronegativität der Liganden Cl, Br und I. Fluor zeigt abweichendes Verhalten und unter-

streicht damit seine Sonderstellung unter den Halogenen und den Näherungscharakter der Berechnungsmethode.

Die Abhängigkeit der Kraftkonstanten von den Elektronegativitäten von X wird verständlich, wenn man eine Kontraktion der σ -bindenden s-p- oder komplexeren s-p-d-Hybride an den Hg-Atomen mit steigender Elektronegativität von X und folglich eine bessere Orbitalüberlappung zwischen C- und Hg-Atomen annimmt ¹¹³⁾. Bei Methylquecksilberhalogeniden H_3CHgX (X = Cl, Br, I) liegen die Valenzkraftkonstanten für die C-Hg-Bindung in der gleichen Größenordnung (zwischen 269 und 242 Nm^{-1}) ¹¹⁴⁻¹¹⁶⁾. Zunehmende Hg-Substitution am Kohlenstoff hat offenbar eine Schwächung der C-Hg-Bindung zur Folge. Die nach dem gleichen Verfahren berechneten Kraftkonstanten für die isostere Baugruppe NHg_4^+ zeigen etwas geringere Bindungsstärken (205 Nm^{-1}). Die C-Hg-Bindungen sind stärker kovalent als die polareren N-Hg-Bindungen ¹¹⁷⁾¹¹⁸⁾. Bei der einfachsten molekular vorliegenden Schwefel-Verbindung, $C(HgSCH_3)_4$, wird eine Frequenzerniedrigung der ν_3 -Schwingung gegenüber $C(HgCl)_4$ beobachtet. Vermutlich ist die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Chlor und Schwefel für die Erniedrigung der C-Hg-Kraftkonstante verantwortlich ¹⁰²⁾. Ausgehend von einer Arbeit von DEMETER et al. ¹²⁰⁾ konnten MINK et al. ¹¹⁹⁾ ähnliche Werte für C-Hg-Bindungskraftkonstanten mit einem anderen Rechenansatz erhalten.

Die neuesten Werte für Valenzkraftkonstanten der Tetramercurimethane im Vergleich zu Methylquecksilberhalogeniden können Tab. 9 entnommen werden ¹²¹⁾.

Tab. 9: Valenzkraftkonstanten für H_3CHgX und $\text{C}(\text{HgX})_4$ ¹²¹⁾

X	$K(\text{C-Hg})/10^2 \text{ Nm}^{-1}$		$K(\text{Hg-X})/10^2 \text{ Nm}^{-1}$	
	H_3CHgX	$\text{C}(\text{HgX})_4$	H_3CHgX	$\text{C}(\text{HgX})_4$
F	2,66	1,95	2,10	2,74
Cl	2,55	1,88	2,08	2,10
Br	2,43	1,80	1,79	2,02
I	2,33	1,70	1,55	1,83

1.3.2.2. Kernresonanzmessungen

^1H - und ^{199}Hg -NMR-Messungen von Methylquecksilber-Komplexen mit Carbonsäuren ¹²³⁾ und anorganischen Ionen ¹²³⁾ liegen schon vor. Auch an Chloroquecksilbermethanen $\text{CH}_{4-n}(\text{HgCl})_n$ ($1 \leq n \leq 4$) sind ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren gemessen worden ¹²⁴⁾. Die chemischen Verschiebungen $\delta(^1\text{H})$ und $\delta(^{13}\text{C})$ zeigen bei wachsendem Mercurierungsgrad n eine zunehmende Entschirmung und Positivierung der entsprechenden Atome. Für den Gang der $^2\text{J}(\text{Hg-H})$ -Kopplungen in Methylquecksilber-Verbindungen werden Fermi-Kontaktwechselwirkungen diskutiert ¹²⁵⁾. Aus den $^1\text{J}(\text{C-H})$ -Kopplungen werden bei steigendem n zunehmende $\text{C}(2s)$ -Anteile angenommen, wodurch die C-H-Bindungen gestärkt werden. Dieser Schluß wird unterstützt durch deutlich mit dem Mercurierungsgrad n ansteigenden symmetrischen C-H-Valenzfrequenzen. Die C-Hg-Bindungen werden durch sinkende $\text{C}(2s)$ -Anteile bei steigendem n geschwächt ¹²⁶⁾.

^{199}Hg -NMR-Spektren zahlreicher Quecksilbermethane sind schon interpretiert ¹²⁷⁾¹²⁹⁾. Schlußfolgerungen aus den experimentellen Befunden sind aber aufgrund der unvollständig ausge-

reiften Theorie der chemischen Verschiebung schwerer Kerne nur als Orientierungshilfen anzusehen. So wird bei Methylquecksilberhalogeniden eine mit der Ordnungszahl des Halogens wachsende Delokalisation der Elektronen des Metallatoms diskutiert ¹²⁹⁾. Eine detaillierte Diskussion der verschiedenen Beiträge des Abschirmungstensors ist unerlässlich, aber sehr schwierig ¹³⁰⁾.

1.3.2.3. UV-Spektrometrie

Kürzlich wurden erstmals UV-Daten von Quecksilbermethanen veröffentlicht ¹²⁸⁾. Bei Quecksilber(II)- und auch bei Methylquecksilberhalogeniden beruhen die UV-Absorptionen auf Charge-Transfer-Übergängen Ligand $\rightarrow$ Metall (LMCT)-Übergänge ¹³¹⁾.

Solche Anregungen sind auch bei den Halogenoquecksilbermethanen und den schwefelsubstituierten Verbindungen zu erwarten. Bei Strukturuntersuchungen dieser Verbindungen wurden Hg...Hg-Abstände gemessen, die im Bereich des doppelten van-der-Waals-Radius des Hg-Atoms liegen. Daher sind Metall-Metall-Wechselwirkungen in angeregten Elektronenzuständen denkbar. Man nimmt an, daß die 6p-Orbitale der Hg-Atome (LUMOs) der höher substituierten Verbindungen der Reihe $\text{CH}_{4-n}(\text{HgX})_n$ ($n = 2, 3, 4$) miteinander wechselwirken und energetisch auffächern ¹⁰⁵⁾¹²⁸⁾. Für $X = \text{Cl}, \text{Br}$ und I werden in Lösung und im Festkörper in dieser Reihenfolge Absorptionen fallender Energie beobachtet ¹⁰⁵⁾.

Man nimmt an, daß der Elektronenübergang geringster Energie aus einem besetzten nichtbindenden p- π -Orbital (HOMO) des Liganden X in polyzentrische LUMOs zwischen den Quecksilberatomen erfolgt ¹²⁸⁾. Die intensiven Banden bei höheren

Energien werden Singulett-Singulett-Übergängen zugeordnet, asymmetrische schwächere Banden bei niedrigerer Energie entsprechen wahrscheinlich Singulett-Triplett-Übergängen. Zur Aufstellung der notwendigen MO-Diagramme kann auf Berechnungen für Gold-Cluster zurückgegriffen werden ¹³²⁾. Weitere Anregungen zur Interpretation können einer Arbeit entnommen werden, die Bindungsverhältnisse in Disäquodiquecksilber(I)-Komplexen mittels UV-Spektrometrie und Messung des magnetischen Zirkulardichroismus untersucht ¹³³⁾.

Abgesehen von der Tetracyanoverbindung $C(HgCN)_4$ sind die Hg-C-Bindungen von der elektronischen Anregung nicht direkt betroffen.

In eigenen Arbeiten wurden UV-Spektren von Umsetzungsprodukten aus Tetraquecksilbermethanen mit Schwefel-Donor-Verbindungen aufgenommen. Da die meisten Verbindungen ausreichend wasserlöslich sind, können die Ergebnisse direkt miteinander verglichen werden. In diesen $C(HgX)_4/S$ -Donor-Komplexen werden CT-Banden zwischen 200 und 230 nm beobachtet.

Zu vergleichenden Interpretationen können UV-Messungen an $Hg(II)$ -Halogeniden im Gaszustand ¹³⁴⁾ und in Lösung herangezogen werden ¹³⁵⁻¹³⁷⁾. Für Methylquecksilber-Verbindungen liegen nur wenige UV-Befunde vor ¹⁰⁵⁾¹²⁸⁾¹³⁸⁾¹³⁹⁾.

1.4. Metallo-Komplexe des Quecksilbers und andere

Metallomethane

Viele Metallo-Komplexe des Quecksilbers wurden schon beschrieben ¹⁴⁰⁾. Lange bekannt sind Oxoniumsalze von $Hg(II)$ und Methylquecksilber mit trigonaler Symmetrie, z. B.

$(ClHg)_3O^+$ ¹⁴¹⁾¹⁵⁸⁾ und $(CH_3Hg)_3O^+$ ¹⁴²⁾¹⁴³⁾. Auch das Sulfo-

nium-Ion $(\text{CH}_3\text{Hg})_3\text{S}^+$ (C_{3v}) ist schwingungsspektroskopisch charakterisiert ¹⁴³⁾¹⁴⁴⁾. Dargestellt wurden auch Metallo-Komplexe mit PnHg_4 -Gruppen ($\text{Pn} = \text{N}, \text{P}, \text{As}$), die isoster zum CHg_4 -Tetraeder sind ¹¹⁷⁾¹⁴⁵⁻¹⁴⁷⁾.

Beispiele weiterer Metallomethane seien nur erwähnt:

$\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_4$ ¹⁴⁸⁾, $\text{C}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_4$ ¹⁴⁹⁾, $\text{C}[\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ ¹⁵⁰⁾,
 $\text{C}[\text{Pb}(\text{CH}_3)_3]_4$ ¹⁵⁰⁾, $\text{C}[\text{B}(\text{CCH}_3)_2]_4$ ¹⁵¹⁾.

1.5. Fragestellung

Verbindungen des Quecksilbers sind als Enzyminhibitoren bekannt ²¹⁾⁸¹⁾. Dies konnte auch in eigenen Versuchen gezeigt werden ¹⁵²⁾. An der sehr unterschiedlichen Bereitschaft des Quecksilbers, sich an schwefelhaltige Biomoleküle zu binden, kann man an einfachen Modellverbindungen die toxische Wirkung des Quecksilbers im Organismus studieren.

Bei Tetraquecksilbermethanen sollte untersucht werden, ob eine Vierfachsubstitution mit verschiedenen S-Donor-Molekülen (Mercaptane, Thioether, Thioamide) realisierbar ist. Diese Moleküle sollten einfach aufgebaut sein, damit eine Interpretation von Spektren möglich bleibt, und außerdem funktionelle Gruppen besitzen, die eine ausreichende Wasserlöslichkeit der gebildeten Komplexe vermitteln. Amino- und Carboxylgruppen sollten als aussichtsreich gelten. Neben der Darstellung der Festkörper sind Untersuchungen in Lösung (Bestimmung der Komplexzusammensetzung durch Potentiometrie, Leitfähigkeitsmessungen, Ramenspektrometrie von Lösungen, UV-Spektrometrie) von Interesse.

Weiterhin sollte das bislang präparativ unzureichend abgesicherte Glied in der Reihe der Tetraakis(halogenoquecksilber)-

methene, $C(HgF)_4$, ausgehend von Hofmann-Base bzw. Tetrakis-(acetoxyquecksilber)methen reproduzierbar dargestellt und analytisch wie spektrometrisch abgesichert werden.

Orientierende Versuche zur Anheftung von anorganischen Thioanionen an die CHg_4 -Einheit sollten am Beispiel des Monothiomolybdat-Anions versucht werden.

Die Reaktionsbereitschaft von $C(HgOAc)_4$ im Vergleich zu $C(HgCl)_4$ sollte beobachtet werden.

Da in dieser Arbeit viele Schwefel-Liganden verwendet werden, die eine große Bedeutung im biologischen Geschehen haben (z. B. Cystein, 2-Mercaptoethylamin = Cysteamin), berührt sie die bioanorganische Chemie.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Von der Hofmann-Base zu definierten Tetraquecksilbermethanen

2.1.1. Eigenschaften, Darstellung und Charakterisierung der Hofmann-Base und ihrer Begleitprodukte

Die Hofmann-Base diente in der vorliegenden Arbeit als Ausgangsprodukt für alle dargestellten Verbindungen. Sie wurde entsprechend einer Vorschrift von K. A. HOFMANN ⁹¹⁾ angesetzt und zur Darstellung größerer Mengen nach einer später entwickelten Vorschrift aufgearbeitet ³¹⁾¹⁵³⁾. Diese Methode gestattet eine gefahrlose Handhabung, da das Zwischenprodukt jeweils im feuchten Zustand weiterverarbeitet wird und die Hofmann-Base auch vor ihrer Derivatisierung nicht getrocknet werden muß. Über Phosphor-Pentoxid i. V. scharf getrocknete Hofmann-Base explodiert schon beim Verreiben. Auch HOFMANN berichtet von der Explosivität der Base schon in siedendem Anilin (185°C) ⁹¹⁾, während in Toluol eine langsame, zeitlich konstante Zersetzung beobachtet wurde. Vor der Brisanz der Hofmann-Base sei eindringlich gewarnt.

Bemerkenswert ist die Fähigkeit der Hofmann-Base als Anionenaustauscher zu wirken. Damit wird ihre Polymerstruktur wahrscheinlich gemacht und ihre Unlöslichkeit in allen Solventien erklärt ⁹⁵⁾¹⁵³⁾¹⁵⁴⁾.

Weitere Quecksilber-Sauerstoff-Polymerstrukturen begegnen uns in Oxonium-Salzen von Hg(II), von denen auch Strukturen bekannt sind, z. B. Hg(OH)(ClO₃) ¹⁵⁵⁾, Hg(OH)(BrO₃) ¹⁵⁵⁾¹⁵⁶⁾ und Hg(OH)(F) ¹⁵⁷⁾. Die tetraedrische CHg₄-Baugruppe ermöglicht eine zwanglose Vernetzung über Sauerstoffbrücken und

kann daher - sieht man einmal vom C-Atom ab - als dreidimensionale Variante dieser polymeren Oxonium-Kationen gelten. Eventuell ist das verbrückende Sauerstoffatom in der Hofmann-Bese - zumindest teilweise - dreifach koordiniert unter Ausbildung eines flach-pyramidalen Bindungssystems, wie es im $[\text{CHg}_3\text{Cl}_3]^+$ -Ion der Verbindung Hg_3OCl_4 gefunden wird ¹⁵⁸). Bei der Aufarbeitung der Hofmann-Bese fällt aus dem alkalischen Filtrat des Reaktionsproduktes aus HgO , KOH und EtOH mit dem HNC_3 -sauren Weschwasser des Rückstands ein Produkt an, das im stark sauren Milieu löslich, aber bei pH 5 als hellgelber Niederschlag ausfällt. Beim Ansäuern geht er wieder in Lösung. Unabhängige Präparationen lieferten prinzipiell das gleiche Ramenspektrum (Abb. 2), nur mit unterschiedlich starken Nitratbänden. Die erhaltene Substanz löst sich nicht in DMSO.

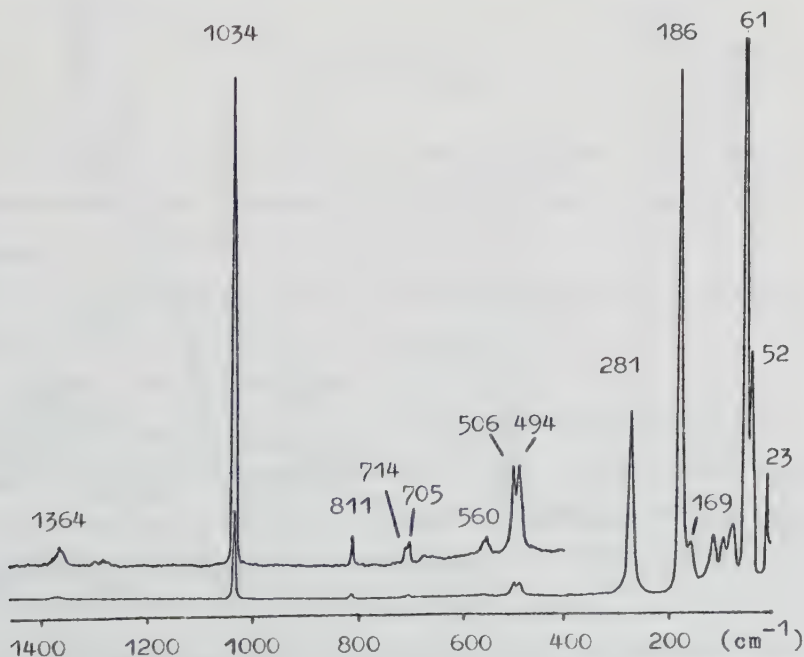


Abb. 2: Raman-Spektrum: Zwischenprodukt aus Filtrat vor dem ersten Hofmann-Nitret (pH 5).

Die Raman-Spektren vor und nach der DMSO-Behandlung entsprechen sich völlig. Offensichtlich handelt es sich um eine definierte Verbindung und nicht um ein Stoffgemisch. Hauptbestandteil dieser Verbindung ist Quecksilber (73,5 %) neben wenig Stickstoff (2,2 %) und Spuren von Kohlenstoff (0,6 %) und Wasserstoff (0,2 %).

Wird diese Verbindung analog dem HOFMANN-WEISS-Verfahren aufgearbeitet (Zugabe von KOH und EtOH), entsteht wieder die Hofmann-Base, was durch Darstellung von $\text{C}(\text{HgCl})_4$ durch direkte Umsetzung mit Salzsäure bewiesen werden konnte.

Eine leicht zu fassende Substanz auf dem Weg zur Hofmann-Base ist ihre letzte Vorstufe, das sog. Hofmann-Nitrat (Abb. 3,4).

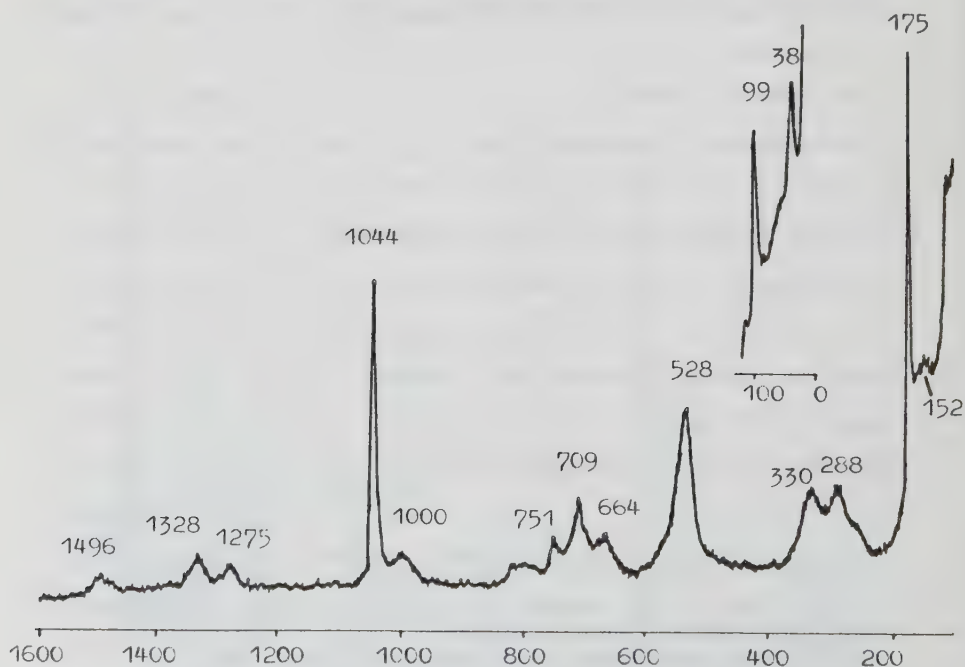
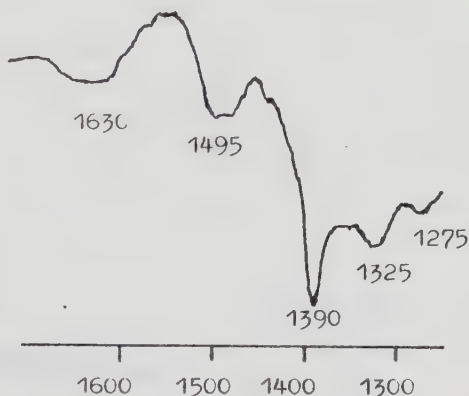


Abb. 3: Festkörper-Raman-Spektrum von Hofmann-Nitrat

Man erkennt deutlich die $\nu_1(\text{NO}_3^-)$ bei 1044 cm^{-1} und weitere schwächere Nitratbenden (cm^{-1}): ν_3' (751), ν_2 und ν_6' (ca. 800), ν_2' (1000), ν_1' (1275), ν_3 (1328), ν_4' (1496). ν_1 steht für freies und ν_1' für koordiniertes Nitrat (159)160). Im IR-Spektrum erscheint ergänzend die starke $\nu_3(\text{NO}_3^-)$ -Schwingung (E'-Typ) bei 1390 cm^{-1} . Die ν_4 - und ν_5' -Schwingung wird überlagert von

Abb. 4: IR-Spektrum (KBr)
von Hofmann-Nitrat



der $\nu_3(\text{CHg}_4)$. Im Hofmann-Nitrat liegt ionisches Nitrat neben koordiniertem vor. Vermutlich ist die Anionenaustauschereigenschaft der Hofmann-Base schon im Hofmann-Nitrat angelegt. Mit Natronlauge werden beide Nitrattypen durch Hydroxid-Ionen ersetzt und bilden die Hofmann-Base (Abb. 6). Die $\nu_1(\text{CHg}_4)$ der Hofmann-Base bei 165 cm^{-1} liegt bei der gleichen Frequenz wie in $\text{C}(\text{HgF})_4$. Vermutlich ähneln sich die C-Hg-Bindungskraftkonstanten beider Verbindungen, denn es ist bekannt, daß die C-Hg-Streckschwingungen stark auf Substituentenvariation am Quecksilber entsprechen (99)119). Lufttrockene und über P_2O_5 getrocknete Hofmann-Base unterscheiden sich spektroskopisch nicht. DMSO-Behandlung verändert die Hofmann-Base nicht (Abb. 7).

Daß im Hofmann-Nitrat das polymere Gitter der Hofmann-Base vorgebildet ist, zeigen Übereinstimmungen der Ramen-Linien bei 528 bzw. 530 cm^{-1} (ν_{g} Hg-O-Hg), 175 bzw. 165 cm^{-1} (ν_1 CH_2), 152 bzw. 141 cm^{-1} (δ Hg-O-Hg) und 116 bzw. 121 cm^{-1} (δ C-Hg-C)⁹⁵). Die ν_{g} (Hg-O-Hg) der Hofmann-Base findet im Nitrat kein Analogon (Abb. 5-7).

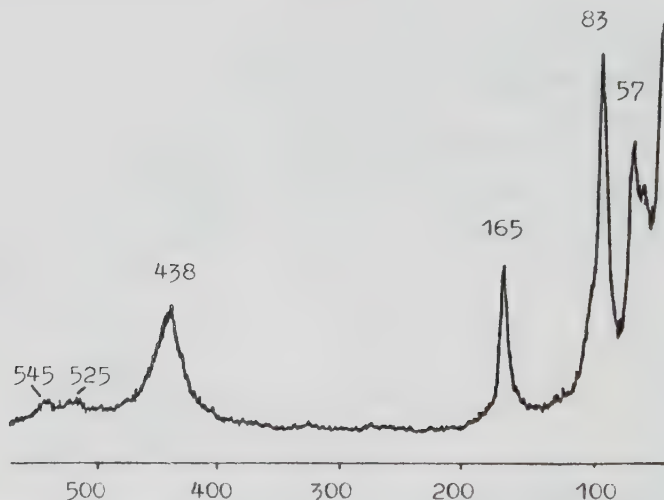


Abb. 5: Ramen-Spektrum von brisenter Hofmann-Base

2.1.2. Synthese, Struktur und Schwingungsspektren von Tetrakis(acetoxyquecksilber)methan

In wäßrigen Carbonsäuren gelingt die vollständige Auflösung der Hofmann-Base. Die Kristallstrukturen von $\text{C}(\text{HgOCOCF}_3)_4$ ⁹⁶) und $\text{C}(\text{HgOCOCH}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁹⁷) konnten aufgeklärt werden. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von $\text{C}(\text{HgOAc})_4$ entsprachen einer schon früher dargestellten Verbindung¹⁶¹). Die gemittelten C-Hg-Abstände betragen bei $\text{C}(\text{HgOAc})_4$ 206 pm und $\overline{\text{R}}(\text{Hg-O}) = 207$ pm. Wie in anderen Quecksilbercarboxylat-



Abb. 6: Raman-Spektrum von luft-trockener Hofmann-Base

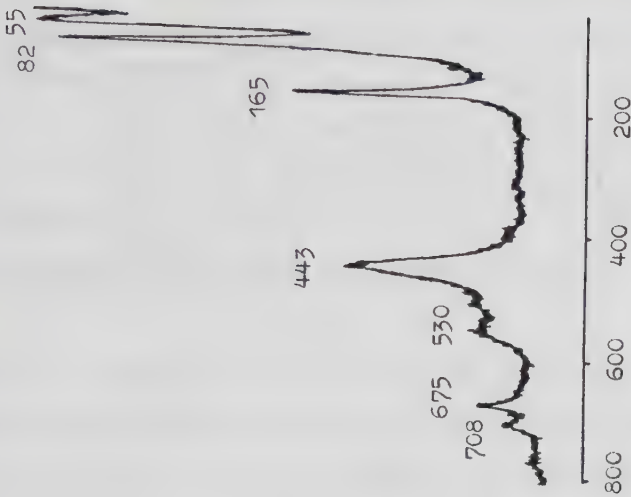
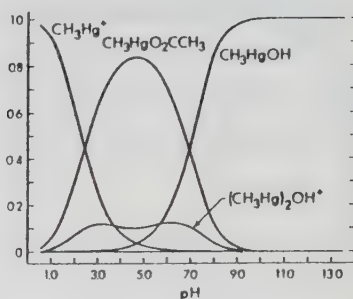


Abb. 7: Raman-Spektrum von Hofmann-Base nach DMSO-Behandlung

Strukturen hat sich auch hier das zweite Acetat-Sauerstoffatom dem Hg-Atom genähert (286 pm)⁹⁷⁾. Etwas größer als die Summe der van-der-Waals-Radien sind die zwischenmolekularen Hg-O-Abstände, was das geringe Koordinationsvermögen des

Hg-Atoms in organischen Verbindungen deutlich macht.

Abb. 8: Spezies im System Methylquecksilber-Salz (0,20 M)/ Essigsäure (0,20 M) in Abhängigkeit vom pH-Wert ¹⁶²).



Die Bildung von Tetrakis(acetoxyquecksilber)methan aus Hofmann-Bese dürfte dabei eine ähnliche pH-Abhängigkeit zeigen wie das System Essigsäure/Methylquecksilber. Die einzelnen pH-abhängigen Komponenten konnten RABENSTEIN et al. anhand ihrer Kopplungskonstanten $^2J(^1\text{H}-^{199}\text{Hg})$ unterscheiden ¹⁶²) (Abb. 8). Bei stöchiometrischen Ansätzen wird immer ein

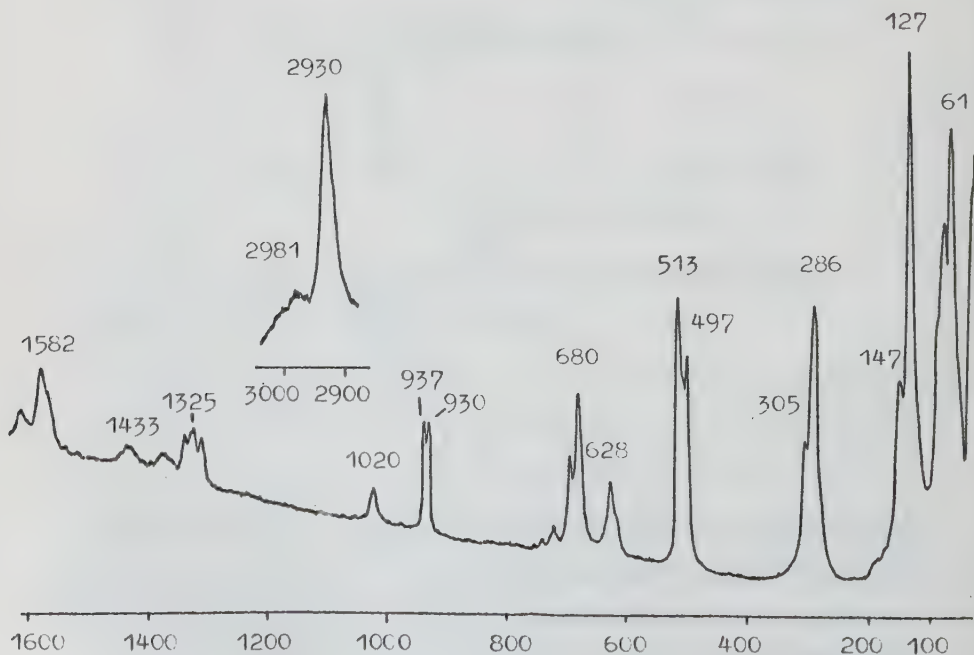


Abb. 9: Raman-Spektrum von $\text{C}(\text{HgOAc})_4$

kleiner Teil an verbrücktem Komplex $\text{Hg}-\text{CH}-\text{Hg}^+$ vorliegen.
 Bei zahlreichen Darstellungsversuchen von $\text{C}(\text{HgOAc})_4$ stellte sich heraus, daß die erste Fraktion aus essigsaurer Lösung das Ramen-Spektrum mit der besten Auflösung liefert (Abb.9). Ein nach Methanolzusatz gefälltes Produkt zeigt keine Feinaufspaltung im Ligandenschwingungsbereich. Zur präparativen Weiterverarbeitung sind beide Produkte geeignet.

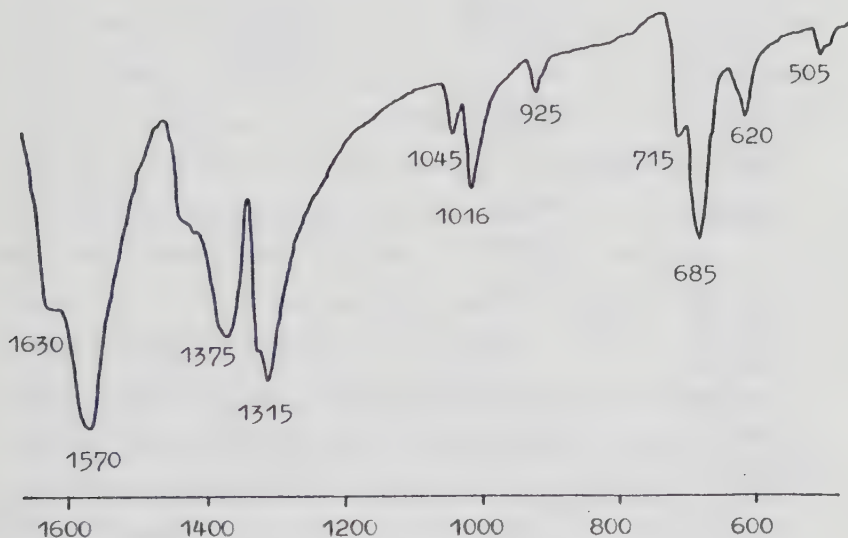


Abb. 10: IR-Spektrum von $\text{C}(\text{HgOAc})_4$

Die Diskussion der Schwingungsspektren des Acetat-Liganden berücksichtigt Angaben von HAURIE et al. ¹⁶³⁾. Zum Vergleich kann eine Arbeit von SHIMANOUCHI et al. ¹⁶⁴⁾ herangezogen werden, in der das Molekülfragment $-\text{CH}_2-\text{COOH}$ schwingungsspektrometrisch untersucht wird. Kürzlich sind auch Schwingungsdaten von Carboxylaten der Tetramercurimethane veröffentlicht worden ¹⁶⁵⁾.

Tab. 10: Raman- und IR-Daten (Festkörper) von $\text{C}(\text{HgOAc})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
 (cm^{-1})

RE	IR	Zuordnung
2981 s	2990 ss	$\nu_s(\text{CH}_3)$
2930 sst	2935 ss	$\nu_s(\text{CH}_3)$
	2340 s	$\delta(\text{CH}_3) + \nu_2(\text{CO}_2)$
1609 s	1630 sh	
1582 ms	1570 sst	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1576 sh		
1433 ss	1425 sh	$\delta_s(\text{CH}_3)$
1375 ss	1375 st	$\delta_s(\text{CH}_3)$
1342 s	1330 sh	
1325 s	1315 st	$\nu(\text{C}-\text{O})$
1312 s		
1020 s	1045 s	$\rho(\text{CH}_3) (\text{A}', \text{A}'')$
	1016 m	
937 ms	925 s	$\nu(\text{CG})$
930 ms		
740 ss		
722 ss	715	$\nu_3(\text{CHg}_4)$
694 s	685	$+ \delta(\text{OCO})$
680 m		
628 s		
620 sh	620 s	$\gamma(\text{CCO})$
513 st	505 s	$\delta(\text{COO})$
497 m, sh	495 s	
305 m, sh		
286 st	280 st, sh	$\nu(\text{HgO})$
147 m, sh		
127 sst		$\nu_1(\text{CHg}_4)$
85 sh, 74 st		$\delta(\text{CHgO}), \nu_4(\text{CHg}_4)$
61 st		$+ \nu_2(\text{CHg}_4)$

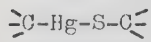
2.2. Reaktionen von Tetrakis(acetoxyquecksilber)methan und Tetrakis(chloroquecksilber)methan mit Schwefel-Donor-Verbindungen

2.2.1. Umsetzungen mit Mercaptanen

2.2.1.1. Zur Reaktivität von anionischen Schwefel-Liganden mit Mercurimethanen

Schwefel-Liganden wie HS^- und RS^- haben eine große Affinität zu Quecksilber und seinen Verbindungen. Mit ihnen gelingt auch eine Vierfachsubstitution am CHg_4 -Körper. Monofunktionelle Schwefel-Liganden - wie sie in der Arbeit durchweg verwendet wurden - sollten unter Ausbildung einer annähernd linearen C-Hg-S-Bindung reagieren. In Methylquecksilber-Verbindungen mit bifunktionellen Liganden sind durch die Nähe des benachbarten S-Atoms die C-Hg-S-Bindungen deutlich gewinkelt ¹⁶⁶). Anlagerung von zwei S-Atomen an ein Hg-Atom ist mit Dithiocarbamaten schon gelungen ³⁸⁾³⁹). Ein Hg(II)-Komplex mit dem dreizähligen Schwefel-Liganden Dimercaptodiethylsulfid ist infrarotspektroskopisch charakterisiert; der entsprechende Ni(II)-Komplex ist strukturell aufgeklärt (2 Metallatome und 6 S-Atome koplanaer) ¹⁶⁷). Für Vergleiche von Schwingungsspektren ist ein Blick auf $\text{Hg}(\text{SR})_2$ -Verbindungen nützlich ¹⁶⁸).

2.2.1.2. Schwingungsspektrometrie des Bindungssystems



2.2.1.2.1. Schwingungen der $\text{CH}_3\text{-S-Gruppe}$

Der einfachste Vertreter dieser Gruppe, Methanthiol CH_3SH , ist schwingungsspektrometrisch in allen Aggregatzuständen untersucht worden ¹⁶⁹⁾¹⁷¹⁾¹⁷²⁾. Methanthiol besitzt C_s -Symmetrie ¹⁷³⁾. Charakteristisch für unkoordiniertes flüssiges Methanthiol ist der Bereich der $\nu(\text{CH}_3)$: $\nu_g(\text{C-H})$ 2990 cm^{-1} (dep) und $\nu_s(\text{C-H})$ 2931 cm^{-1} (pol)(RE). Weitere typische Banden sind die $\nu(\text{SH})$ 2572 cm^{-1} und die $\nu(\text{CS})$ bei 710 cm^{-1} (beide polarisiert). Die beiden Methyl-Rocking-Moden (A' und A'') werden bei 1072 (RE und IR) und 956 cm^{-1} (IR) beobachtet. Die Deformationsschwingungen der CH_3 -Gruppe erscheinen bei 1444 und 1323 cm^{-1} (δ_g und δ_s).

Für eine Verbindung R-S-CH_3 können folgende charakteristischen Frequenzen leicht identifiziert werden (cm^{-1}): $\delta_g(\text{CH}_3)$ (1418), $\delta_s(\text{CH}_3)$ (1307), $\nu(\text{CH}_3)$ (950) und $\nu(\text{CS})$ (695) ¹⁷⁴⁾. Eine Metallkoordination am Schwefel hat eine Erniedrigung der $\nu_s(\text{CH}_3)$ zur Folge, z. B. $\text{C(HgSCH}_3)_4$, $\nu_s(\text{CH}_3) = 2910\text{ cm}^{-1}$. Ähnliche Beobachtungen wurden an $\text{Hg(II)-Methionin-Komplexen}$ gemacht ¹⁷⁵⁾. Die übrigen charakteristischen Schwingungen der S-CH_3 -Gruppe werden durch Metallkoordination wenig beeinflusst.

2.2.1.2.2. Gerüstschwingungen

Die Verbindung $\text{CH}_3\text{-Hg-S-CH}_3$ ist als Modellverbindung zur Charakterisierung der $\text{CH}_3\text{-Hg-S-Gruppe}$ in biologischen Systemen synthetisiert und in der Literatur beschrieben worden ¹⁷⁶⁾. Ihre schwingungsspektrometrische Analyse kann als abgeschlos-

sen gelten ¹⁶⁸⁾¹⁷⁶⁾. Da die Atomfolge C-Hg-S-C für alle schwefelsubstituierten Mercurimethane kennzeichnend ist, erscheint ein kurzer Blick auf ihre Grundschwingungen gerechtfertigt.

Die intensivste Ramen-Bande gehört der $\nu(\text{HgS})$ an (329 cm^{-1}) (pol). Bei symmetrisch substituierten $\text{Hg}(\text{SR})_2$ -Verbindungen (R = Alkyl) werden Banden zwischen 220 und 338 cm^{-1} im IR- und 200 bis 322 cm^{-1} im Ramen-Spektrum der asymmetrischen und symmetrischen $\nu(\text{SHgS})$ zugeordnet ¹⁶⁸⁾. Die Gerüstschwingungen von $\text{CH}_3\text{HgSCH}_3$ sind in Tab. 11 zusammengefaßt.

Tab. 11: Gerüstschwingungen von $\text{CH}_3\text{HgSCH}_3$ (cm^{-1})

$\nu(\text{CS})$	770	A'	pol	(RE)
$\nu(\text{CHg})$	537	A'	pol	(RE)
$\nu(\text{HgS})$	329	A'	pol	(RE)
$\delta(\text{CSHg})$	190	A'	pol	(RE)
$\delta(\text{SHgC})$	133	A'		(IR)

Über Schwefel verbrückte Quecksilberatome, die auch bei Tetramercurimethan-Derivaten auftreten könnten, würden eine erniedrigte Hg-S-Valenzschwingung aufweisen ¹⁶⁷⁾¹⁶⁸⁾¹⁷⁷⁾.

Schließlich sei auf die $\delta(\text{CCS})$ bei längeren Alkylmercaptanen hingewiesen, die beispielsweise im IR-Spektrum der Verbindung $\text{Hg}(\text{SCH}_2\text{CH}_3)_2$ bei 370 cm^{-1} erscheint ¹⁶⁸⁾. Bei entsprechenden Thio-Liganden wird eine mögliche Kopplung dieser $\delta(\text{CCS})$ mit der $\nu(\text{HgS})$ diskutiert ⁴⁸⁾¹⁶⁸⁾.

2.2.1.3. Spezielle Studien am System $C(HgCl)_4$ /Methanthiol

Nach bekannter Methode ¹⁰²⁾ konnte die Verbindung $C(HgSCH_3)_4$ dargestellt und spektrometrisch identifiziert werden (Abb. 12). Besonders wurde die Löslichkeit frisch dargestellter Verbindungen in Dimethylsulfoxid geprüft. Dabei zeigten die Raman-Lösungsspektren keine Komplexbanden neben denen des Lösungsmittels. Einleitung von Methanthiol in eine Lösung von $C(HgCl)_4$ in DMSC führt zur Fällung einer weißen Verbindung, deren Aufbau nicht definierbar war. Die überstehende Lösung zeigt auch hier im Raman-Effekt lediglich DMSC-Banden. Das Raman-Spektrum des Festkörpers (Abb. 11) zeigt eine vergleichsweise schwache $\nu_1(CHg_4)$ bei gering erhöhter Wellenzahl (138 cm^{-1}) (evtl. unverbrauchtes $C(HgCl)_4$) und eine stärkere Bande bei 121 cm^{-1} . Die stärkste Raman-Bande taucht bei 294 cm^{-1} auf, mit einer Schulter bei 305 cm^{-1} . Hier könnte es sich um die $\nu_s(SHgS)$ des möglichen Abbauproduktes $Hg(SCH_3)_2$ handeln (298 cm^{-1}) ¹⁶⁸⁾. Alle typischen DMSC-Banden fehlen. Diese spektrometrischen Befunde schließen das Vorliegen von $C(HgSCH_3)_4$ aus und zeigen, daß die Synthese dieser Verbindung durch Einleiten von Methanthiol in eine $C(HgCl)_4$ /DMSC-Lösung nicht gelingt.

2.2.1.4. Beobachtungen am System $C(HgX)_4$ /2-Mercaptoethanol

Die Reaktivität von 2-Mercaptoethanol gegenüber Quecksilber-Verbindungen ist sehr groß. So beträgt die Gleichgewichtskonstante des Systems $CH_3Hg(II)/HSCH_2CH_2OH$ $1,3 \cdot 10^{16}$ ¹⁷⁸⁾.

Abb. 11: Raman-Spektrum des Festkörpers aus $\text{C}(\text{HgCl})_4$ /DMSO-Lösung und Methanthiol

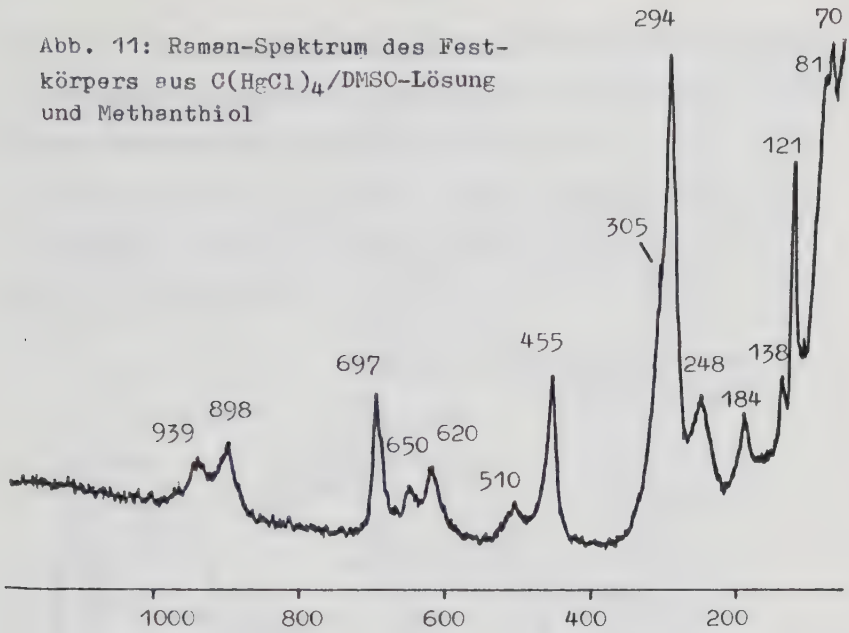
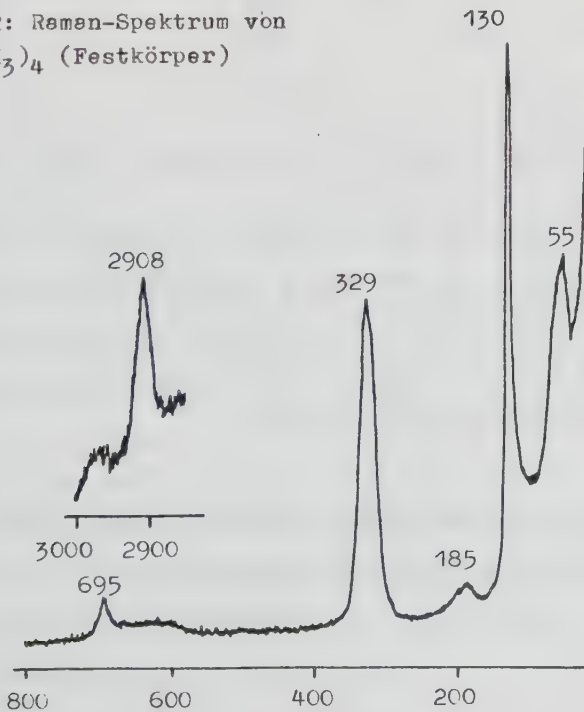


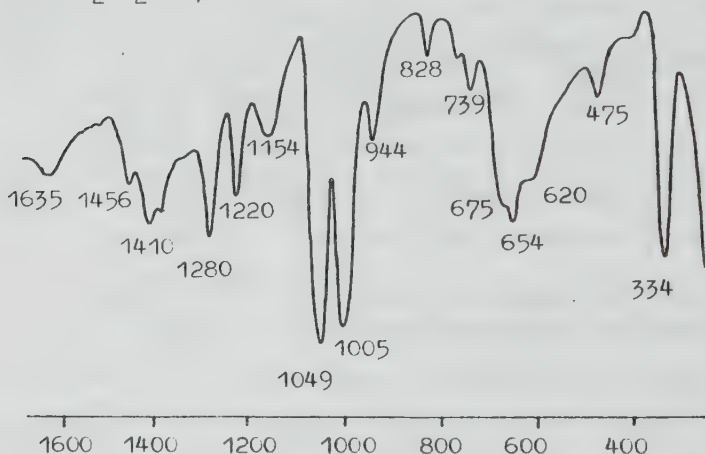
Abb. 12: Raman-Spektrum von $\text{C}(\text{HgSCH}_3)_4$ (Festkörper)



2.2.1.4.1. Darstellung von $C(HgSCH_2CH_2OH)_4$

Schon eine wäßrige Aufschlämmung von $C(HgCl)_4$ genügt, um nach Zugabe der Ligandenlösung den vierfach substituierten Komplex zu erhalten. Beim gleichen Vorgehen mit Tetrakis(acetoxy-quecksilber)methan entstehen meist schleimige Produkte, die schon vor dem Waschen und Trocknen schwach grau gefärbt sind.

Abb. 13: IR-Spektrum (KBr) von $C(HgSCH_2CH_2OH)_4$



Die dargestellten Verbindungen lösen sich nur in DMSO ($10^{-3}M$). Zwischen pH 0 und 14 ist die Substanz in Wasser schwer löslich. Die Protolyseeigenschaften der endständigen Hydroxylgruppen sind zu schwach, um eine gute Löslichkeit von $C(HgSCH_2CH_2OH)_4$ zu gewährleisten.

2.2.1.4.2. Schwingungsspektren von $C(HgSCH_2CH_2OH)_4$

Das Raman-Spektrum dieser Verbindung zeigt die typischen Gerüstschwingungen eines $C(HgSR)_4$ -Komplexes (Abb. 14, Tab. 12).

Tab. 12: Beobachtete Gerüstschwingungen von $C(HgSCH_2CH_2OH)_4$ im Raman-Effekt und im IR-Spektrum; in Klammern die Schwingungen des Liganden (RE) (cm^{-1}).

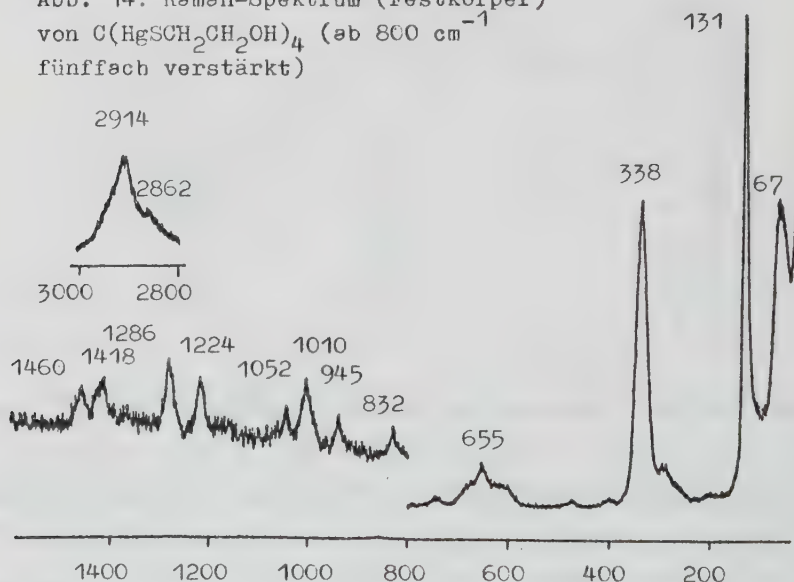
RE	IR	Zuordnung
675 s	675 st,sh	$\nu_3(CH_4)$
655 m (663 sst)	654 st	+ $\nu(CS)$
605 s	620 st,sh	
475 ss (475 s)	475 ms	$\delta(CCO)$
400 ss (399 m)	400 s,sh	$\delta(CCS)$
338 sst	334 sst	$\nu(HgS)$ +
288 sh (290 m)		Ligandendef.
205 ss		$\delta(HgSC)$
131 sst		$\nu_1(CH_4)$
105 ss		$\delta(CH_4S)$
67 st		
60 sh		$\nu_4(CH_4) + \nu_2(CH_4)$
37 m		

Die stärksten Raman-Banden sind der $\nu_1(CH_4)$ (131 cm^{-1}) und der $\nu(HgS)$ (338 cm^{-1}) zuzuordnen. Die von den schwachen $\nu_3(CH_4)$ -Banden überlagerte $\nu(CS)$ bei 655 cm^{-1} ist gegenüber der $\nu(CS)$ des freien Liganden um 8 cm^{-1} nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Bemerkenswert ist die Lagekonstanz der Deformationsschwingungen des Liganden in freier und gebundener Form. Das Fehlen der starken $\nu(SH)$ des freien Liganden bei 2568 cm^{-1} bestätigt die Koordination am Quecksilber über das Schwefelatom. Die $\nu_s(CH)$ -Valenzschwingung ist im Komplex (2914 cm^{-1}) gegenüber freiem 2-Mercaptoethanol (2934 cm^{-1}) deutlich niedriger, was ein weiteres Indiz für Koordination über Schwefel ist.

2-Merceptoethanol wurde zu Vergleichszwecken im Raman-Effekt selbst vermessen. Zuordnungshilfen sind bei IKRAM und POWELL ¹⁷⁰⁾, BISCARINI et al. ¹⁶⁸⁾ und der jeweils dort zitierten Literatur zu finden.

Die Verbindung $C(HgSCH_2CH_2OH)_4$ zersetzt sich nicht im Laserstrahl und streut sehr gut. Diese zwei günstigen Eigenschaften sind bei Tetramercurimethanen mit organischen Schwefel-Liganden eher die Ausnahme als die Regel.

Abb. 14: Raman-Spektrum (Festkörper)
von $C(HgSCH_2CH_2OH)_4$ (ab 800 cm^{-1}
fünffach verstärkt)



2.2.1.5. Studien am System $C(HgOAc)_4/1$ -Thioglycerin

2.2.1.5.1. Darstellung und Eigenschaften von $C(HgSCH_2CHOHCH_2OH)_4$

Tetrakis(acetoxyquecksilber)methan und 1-Thioglycerin reagieren in essigsaurem Medium unter Bildung des entsprechenden vierfach substituierten Quecksilbermethan-Komplexes. Außer in DMSO (ca. 10^{-2} M) ist er in allen üblichen Solventien schwer löslich. Die Umsetzung verläuft nur in konzentrierten Lösungen mit guten Ausbeuten. In verdünnten Ansätzen bleibt der Komplex kolloidal in Lösung und setzt sich nur langsam und unvollständig ab.

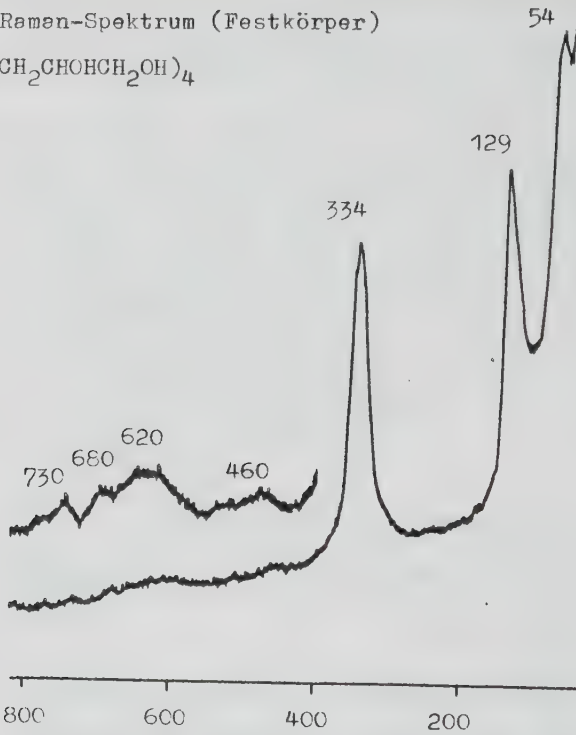
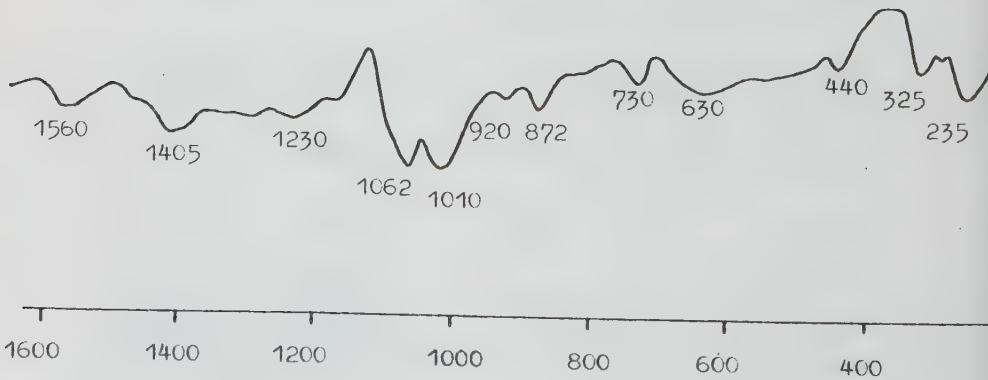
2.2.1.5.2. Spektrometrische Untersuchungen

Der Komplex $C(HgSCH_2CHOHCH_2OH)_4$ ist an seinen Gerüstschwingungen gut zu erkennen.

Tab. 13: Gerüstschwingungen von $C(HgSCH_2CHOHCH_2OH)_4$ (cm^{-1});
Ligandenbanden (RE, flüssig) stehen in Klammern

RE		IR	Zuordnung
730 s	(785 mst) (735 mst)	730 s	$\nu(CS) + \nu(CH_2)$
680 s	(684 m)		$\nu(CS) + \nu_3(CH_4)$
620 ms, b	(635 s)	630 s, b	
460 ss, b	(456 s) (447 s)	440 s	$\delta(CCS)$
334 sst		325 m	$\nu(HgS)$
129 sst			$\nu_1(CH_4)$
54 st			$\nu_4(CH_4) + \nu_2(CH_4)$

Abb. 15: Raman-Spektrum (Festkörper)

von $\text{C}(\text{HgSCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH})_4$ Abb. 16: IR-Spektrum (KBr) von $\text{C}(\text{HgSCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH})_4$ 

Die $\nu(\text{HgS})$ (334 cm^{-1}) zeigt die Koordination über den Schwefel an, ebenso die Frequenzlage der $\nu_1(\text{CHg}_4)$. Sehr breit und schlecht aufgelöst ist der $\nu(\text{CS})$ - und $\nu_3(\text{CHg}_4)$ -Schwingungsbereich. Vermutlich sind dafür Schwingungskopplungen mit dem Ligandenmolekül verantwortlich.

2.2.1.6. Studien am System $\text{C}(\text{HgX})_4$ /Thioglycolsäure ($\text{X} = \text{OAc}, \text{Cl}$)

2.2.1.6.1. Synthese und Eigenschaften von $\text{C}(\text{HgSCH}_2\text{COOH})_4$

Die bisher beschriebenen $\text{C}(\text{HgSR})_4$ -Komplexe mit hydroxylhaltigen Thio-Liganden (2-Merceptoethanol, 1-Thioglycerin) sind alle schwer löslich und zur Raman-Spektrometrie von Lösungen ungeeignet. Dagegen zeigt ein entsprechender Thioglycolsäure-Komplex in schwach alkalischem Milieu ausreichende Löslichkeit.

Zur Darstellung von $\text{C}(\text{HgSCH}_2\text{COOH})_4$ wird eine warme essigsaure Lösung von $\text{C}(\text{HgOAc})_4$ mit der zehnfachen Menge Methanol versetzt. Bei Reagenszugabe in die noch klare Lösung tritt kurzzeitig eine milchig-weiße Trübung auf, die sich immer wieder schnell auflöst. Erst beim Abkühlen fällt der gewünschte Komplex aus.

Ebenso gelingt die Darstellung von $\text{C}(\text{HgSCH}_2\text{COOH})_4$ unter heterogenen Reaktionsbedingungen (Methanol/Aceton = 1/1). Hier setzt sich $\text{C}(\text{HgOAc})_4$ mit Thioglycolsäure erst nach einigen Stunden unter Sieden vollständig um.

Beim Arbeiten mit Thioglycolsäure muß ein Überschuß an Reagens vermieden werden, da sonst schleimige Produkte anfallen. Auch in Wasser beobachtet man ein Zusammenklumpen eines zunächst flockigen, weißen Niederschlags. Ein Reaktionsmedium aus gleichen Teilen Methanol und Aceton hat sich

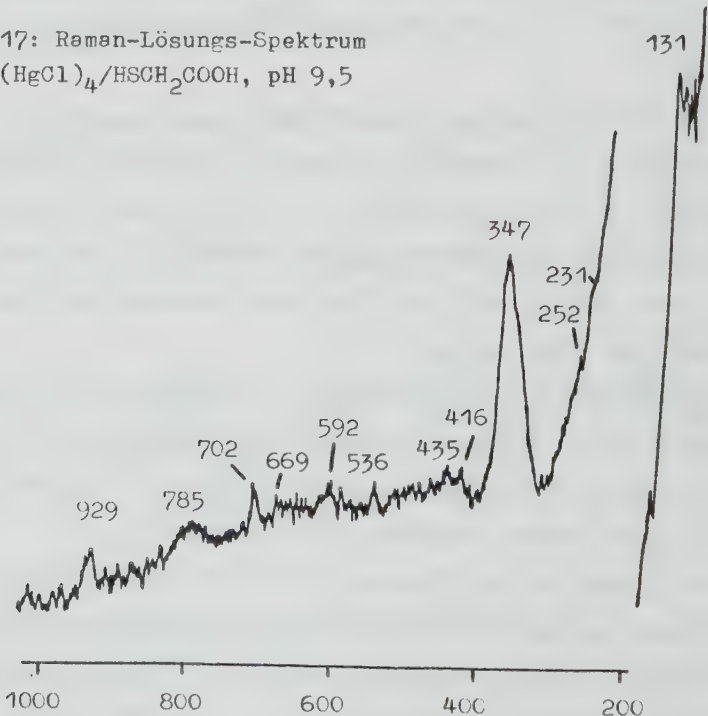
als brauchbar erwiesen.

Bei der Darstellung von Lösungen für die Raman-Spektrometrie geht man von $C(HgCl)_4$ aus (in H_2O) und gibt die vierfache molare Menge Thioglycolsäure zu. Bei pH 9,5 (NaOH) erreicht man eine Löslichkeit von etwa $5 \times 10^{-2} M$.

Erfolglos blieben Versuche zur Darstellung eines Na-Salzes definierter Zusammensetzung.

Degegen fällt bei Zugabe von Salpetersäure aus der alkalischen Lösung ein weißer Bodenkörper aus, der dem Neutralkomplex $C(HgSCH_2COOH)_4$ entspricht. Dieser Vorgang ist reversibel und beweist, daß bei pH-Änderung lediglich Protonierungs-/Deprotonierungsreaktionen an der Carboxylgruppe stattfinden.

Abb. 17: Raman-Lösungs-Spektrum
von $C(HgCl)_4/HSCH_2COOH$, pH 9,5



2.2.1.6.2. Schwingungsspektren von $C(HgSCH_2COOH)_4$

Die spektrometrischen Befunde sprechen für eine reine Schwefel-Koordination der Thioglycolsäure an Quecksilber ($\nu_1(CH_2)_4$ 135 cm^{-1} ; $\nu(HgS)$ 335 cm^{-1}). Für Polarisationsmessungen war die Intensität der meisten Banden zu gering.

Tab. 14: Charakteristische Schwingungsdaten von $C(HgSCH_2COOH)_4$ als Festkörper und in Lösung (cm^{-1}); Banden des freien Liganden in Klammern (RE, flüssig).

Festkörper		Lösung		Zuordnung
RE	IR	RE		
2980 sh	2935 ss	2927 ss	(2995 sh)	$\nu_s, \nu_s(CH_2)$
2922 m			(2933 sst)	
			(2574 sst)	
1705 s	1710 st	1732 ss	(1729 sh)	$\nu_1(CO_2)$
	1580 st	1575 ss	(1688 ms)	
	1365 st		(1395 s)	$\nu_2(CO_2)$
778 s	770 s	836 s	(818 m)	$\nu(CH_2)$
		785 s	(790 m)	
			(775 m)	
675 s	680 m	702 s		$\nu(CS)$
650 s		669 ss	(680 m)	+ $\nu_3(CH_2)_4$
615 s		642 ss		
430 ss	430 s	435 ss	(423 m)	$\delta(CCO)$
		416 ss		+ $\delta(CCS)$
335 sst	330 s	347 sst, pol.		$\nu(HgS)$
			(292 ms, sh)	Ligandendef.
248 s		252 s		$\delta(HgSC)$
		231 s		
			(230 m)	Lig.-Def.
135 sst		131 sst, pol.		$\nu_1(CH_2)_4$
60 m				$\nu_4(CH_2)_4 + \nu_2(CH_2)_4$

Aufgrund der nur wenig erniedrigten $\nu_1(\text{CO}_2)$ kann die Carboxylgruppe im Festkörper nur schwache ionische Wechselwirkungen mit dem Hg-Atom haben. Ein deutlicher Hinweis für diese Wechselwirkung ist aber die Aufspaltung der $\nu_1(\text{CO}_2)$, wie sie auch in Hg(II)-Thiomalonsäure-Komplexen beobachtet wird¹⁷⁹⁾. Die freie Thioglycolsäure wurde im Raman-Effekt selbst vermessen. Zuordnungshilfen kann man der Literatur entnehmen⁴⁸⁾¹⁶⁴⁾.

Abb. 17: Raman-Spektrum (Festkörper)
von $\text{C}(\text{HgSCH}_2\text{COOH})_4$ (ab 400 cm^{-1}
höhere Verstärkung)

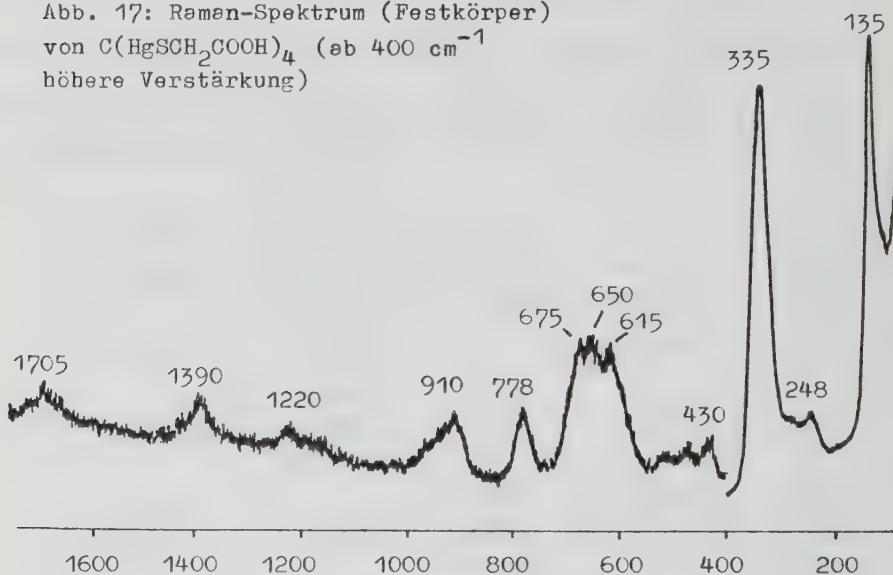
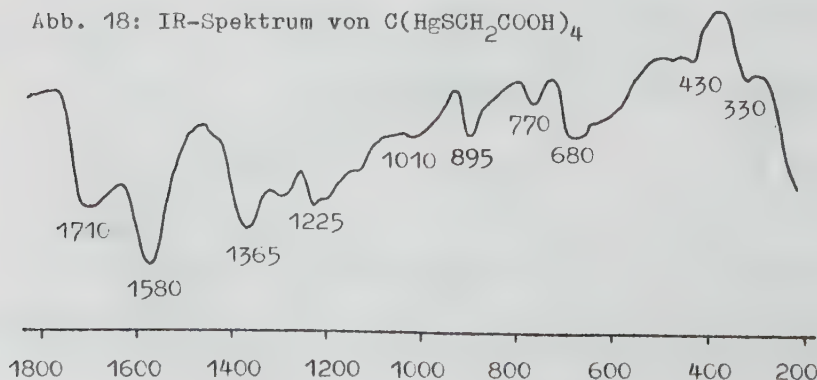


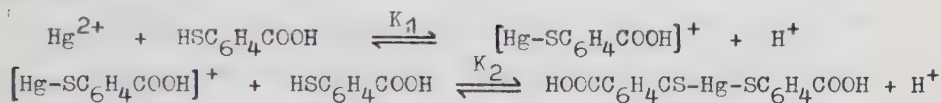
Abb. 18: IR-Spektrum von $\text{C}(\text{HgSCH}_2\text{COOH})_4$



2.2.1.7. Studien am System $C(HgX)_4$ /Thiosalicylsäure (tse)

2.2.1.7.1. Vorbemerkungen zur Bildung von $Hg(II)$ /Thiosalicylsäure-Komplexen

Im Gegensatz zu $Zn(II)$ und $Cd(II)$ wird $Hg(II)$ nur über den Schwefel an Thiosalicylsäure gebunden ¹⁸⁰⁾. Auch anionische Komplexe des $Hg(II)$ mit Thiosalicylsäure sind bekannt ¹⁸¹⁾. Folgender Bildungsmechanismus von $Hg(tse)_2$ konnte aus potentiometrischen pH-Titrationsen wahrscheinlich gemacht werden ¹⁸⁰⁾:



Durch Titration mit verschiedenen Basen wurden zwei pK-Werte gefunden, nämlich bei den Konzentrationsverhältnissen $c[OH^-]/c[Hg^{2+}] = 2$ bzw. 4. Der erste Punkt bezeichnet die Bildung des neutralen $Hg(tse)_2$ -Komplexes und der zweite die Bildung des anionischen Komplexes durch vollständige Neutralisation. Die Autoren fanden, daß die Blockierung der Sulfhydrylgruppe durch Quecksilber nicht die Dissoziation der Carboxylgruppe beeinflusst.

Diese Befunde sind im Zusammenhang mit eigenen Versuchen aufschlußreich, die die Löslichkeit von $C(Hgtse)_4$ -Komplexen in alkalischem Medium untersuchen.

2.2.1.7.2. Darstellung und Eigenschaften von $C(Hgtse)_4$

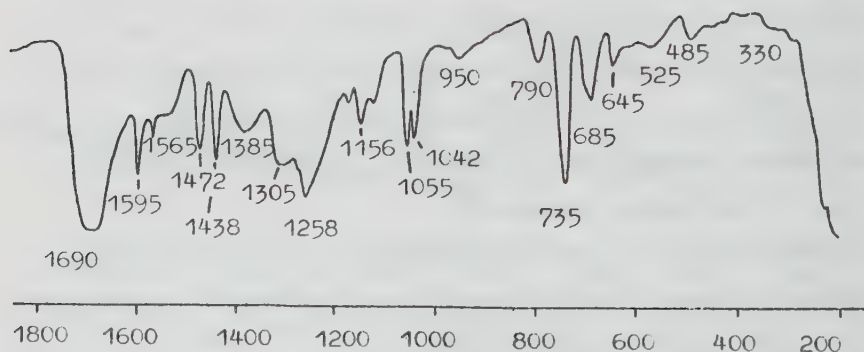
Aus Tetraquecksilbermethanen $C(HgX)_4$ ($X = OAc, Cl$) erhält man mit Thiosalicylsäure in einer doppelten Umsetzung unter Erwärmung in H_2O oder $EtOH$ den vierfach substituierten Komplex $C(Hgtse)_4$. Er löst sich mäßig in alkalischem Medium (10^{-4} M).

In DMSO löst sich $C(Hgtse)_4$ befriedigend (ca. 10^{-2} M). Die relativ schlechte Löslichkeit in alkalischer wäßriger Lösung im Gegensatz zu $C(HgSCH_2COOH)_4$ ist sicher auf die hydrophoben Phenylringe zurückzuführen. Raman-Spektren von Lösungen waren daher nicht möglich.

2.2.1.7.3. Schwingungsspektren von $C(Hgtse)_4$

Zur Diskussion der Raman-Spektren wurden Substanzen mit der geringstmöglichen Fluoreszenz ausgewählt. Als 1,2-disubstituierter Aromat ist die Substanz auch aus dem IR-Spektrum gut zu identifizieren. Die C-H-Deformationsschwingungen tauchen im Komplex bei 685, 735 und 790 cm^{-1} auf.

Abb. 19: IR-Spektrum (KBr) von $C(Hgtse)_4$



Die $\nu(CS)$ des Liganden bei 698 cm^{-1} (RE) wird im Komplex erniedrigt (649 cm^{-1})¹⁸⁰⁾. Die $\nu(HgS)$ erscheint im Verhältnis zu den anderen schwefelsubstituierten Metallomethanen relativ hoch bei 350 cm^{-1} im Raman-Spektrum und bei 330 cm^{-1} im IR-Spektrum. Im Erwartungsbereich erscheint im RE die $\nu_1(CH_3)_4$ bei 131 cm^{-1} und die $\delta(CH_3S)$ bei 108 cm^{-1} . Eine intramole-

kuläre Wechselwirkung der Carboxylgruppe mit Quecksilber kann wegen der Lage der $\nu_1(\text{CO}_2)$ (1690 cm^{-1}) ausgeschlossen werden.

Tab. 15: Typische Schwingungen von $\text{C}(\text{Hgtse})_4$ als Festkörper (cm^{-1})

RE	IR	Zuordnung
812 m	790 m	$\delta(\text{CH})$ out of plane
	735 mst	
700 m	685 m	
685 s, sh		$\nu(\text{CS}) + \nu_3(\text{CHg}_4)$
649 m	645 s	
	625 s	
	565 s	
	485 s	$\delta(\text{CCO})$
460 m	455 sh	
399 m	375 ss	$\delta(\text{SCC})$
350 mst	330 s	$\nu(\text{HgS})$
296 s		$\nu(\text{HgS}) + \delta(\text{HgSC})$
246 ss		$\delta(\text{HgSC})$
220 ss		
131 st		$\nu_1(\text{CHg}_4)$
108 st		$\delta(\text{CHgS})$
99 m		
56 sst		$\nu_4(\text{CHg}_4) + \nu_2(\text{CHg}_4)$
49 sh		

Ohne nähere Zuordnung sei auf die Ähnlichkeit der Schwingungen des freien (Werte in Klammern) ¹⁸⁰⁾ und des koordinierten Liganden im IR-Spektrum hingewiesen (cm^{-1}): 1690 (1682), 1595 (1591), 1565 (1568), 1472 (1470), 1438 (1440), 1385 (1416), 1305 (1296), 1258 (1270), 1172 (1172), 1156 (1159),

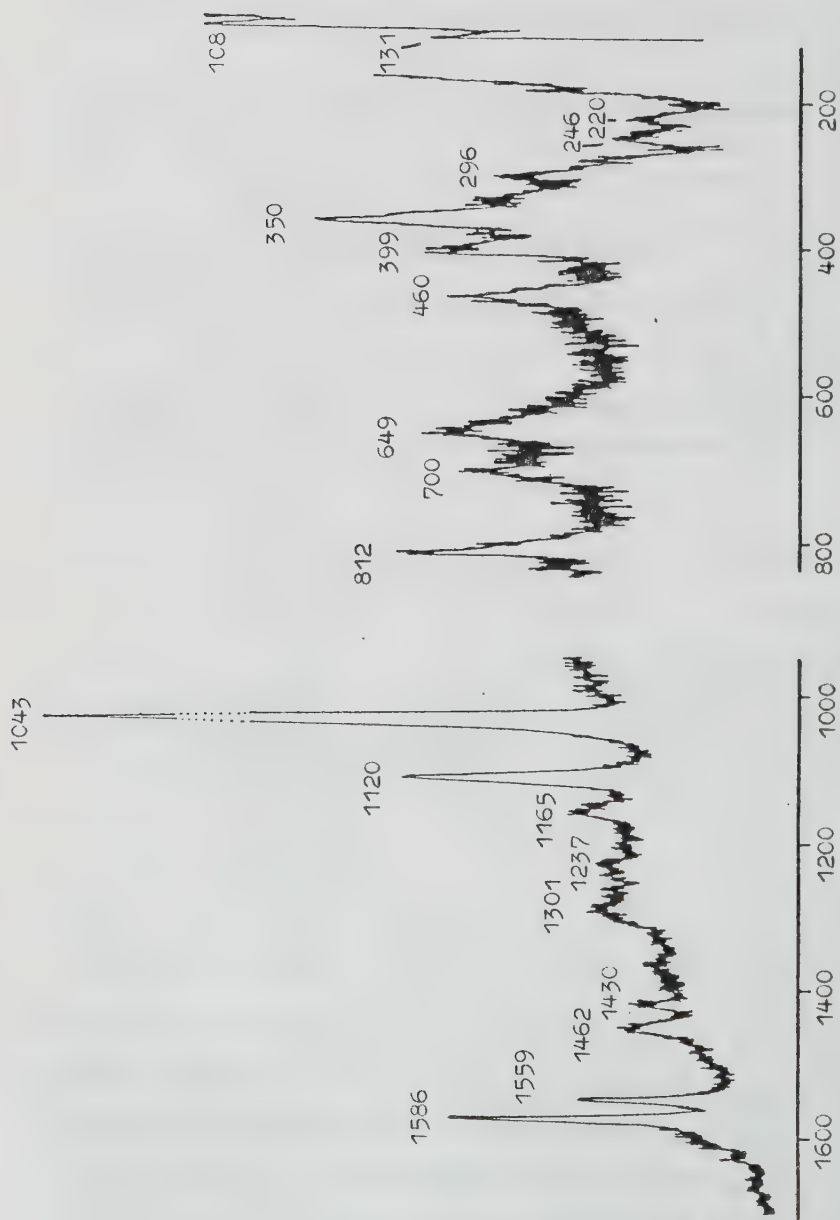


Abb. 20: Zwei Bereiche des Raman-Spektrums von $C(Hgtsa)_4$ (Festkörper);
von 100 - 850 cm^{-1} 1,25fache Verstärkung

1055 (1063), 1042 (1043), 980 (981), 950 (961).

Auch im Thiosalicylsäure-Komplex scheint eine Wechselwirkung zwischen dem Hg-Atom und der Carboxylgruppe einzutreten. Die aufgespaltene $\nu_g(\text{CO}_2)$ (1690 und 1595 cm^{-1}) und die besonders stark erniedrigte $\nu_g(\text{CO}_2)$ bei 1385 cm^{-1} deuten auf relativ starke ionische Wechselwirkungen hin. Diese Befunde spiegeln auch gut die Geometrie des koordinierten Hg-Atoms wider. Anschaulich läßt sich leicht die Ausbildung eines Hg-Chelatkomplexes in Form eines Hg-S-C-C-C-O -Sechsrings verstehen. Günstig wirkt sich hier das starre S-C-C-C-Gerüst aus. Auf die Ausbildung von Chelatkomplexen wird im Kapitel über Hg-Aminosäure-Komplexe noch näher eingegangen (2.2.2.1.).

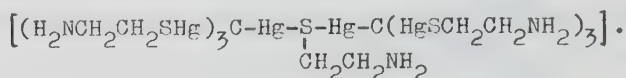
2.2.1.8. Studien am System $\text{C}(\text{HgX})_4/2\text{-Mercaptoethylamin (mee)}$

Bislang wurden die lösungsvermittelnden Eigenschaften von hydroxyl- bzw. carboxylgruppenhaltigen S-Donor-Molekülen als Liganden in Tetraquecksilbermethanen studiert. Des weiteren verspricht eine endständige Amino-Gruppe, evtl. in ihrer Ammonium-Form, die Darstellung wasserlöslicher Komplexe.

2.2.1.8.1. Vorbemerkungen zu Mercaptoethylamin-Metall-Komplexen

In Metall-Komplexen kann Mercaptoethylamin als einzähniger (S- oder N-Koordination), zweizähniger oder verbrückender Ligand zwischen zwei Metallzentren auftreten. Besonders gut untersucht sind Komplexe mit Metallen der ersten Übergangsreihe, aber auch solche von Palladium und Platin (182)(183). In einkernigen Metall-Komplexen kann Mercaptoethylamin als zweizähniger Ligand fungieren, wobei der Chelateffekt zur

Stabilisierung beiträgt. Die Verbrückung von Metallatomen und der Aufbau mehrkerniger Strukturen wird hier unterdrückt. Obwohl 2-Mercaptoethylemin oft über Schwefel an ein Metall koordiniert, sind auch S-verbrückte Mehrkern-Komplexe bekannt (183-185). So berichten LIPFARD et al. (32) von thiolat-verbrückten Oligomeren bei der Umsetzung von 2-Mercaptoethylamin mit Tetrakis(acetoxyquecksilber)methan:



In Gegenwart von Oxidationsmitteln können Disulfide entstehen, die ihrerseits an Metall koordinieren (183). Ein Cu(I)-Komplex mit Bis(N,N-dimethyleminoethyl)disulfid wurde strukturell aufgeklärt (187).

Als zweizähniger und gleichzeitig über Schwefel verbrückender Ligand tritt 2-Mercaptoethylemin in einem trimeren Ni-Komplex auf, $[\text{Ni}\{\text{Ni}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\}_2]\text{Cl}_2$, der im Gegensatz zur monomeren Verbindung gut wasserlöslich ist (188). Weitere monomere und trimere Mercaptoethylemin-Komplexe sind bekannt (189)(190).

In trinuklearen Komplexen $[\text{M}(\text{ML}_2)_2]\text{Cl}_2$ (L = 2-Mercaptoethylemin, M = Ni(II), Pd(II) und Pt(II)) sind die beiden S-verbrückten monomeren Chelat-Komplexe (2-Mercaptoethylemin als zweizähniger Chelatligand) in quadretisch planarer Anordnung cis-konfiguriert, während N,N-Dimethyl-2-Mercaptoethylemin im Festkörper monomere Einheiten mit trans-Konfiguration liefert (191). Von einigen Nickel-, Palladium- und Platin-Komplexen liegen IR- und Raman-Daten vor (182). Auch mit dem entsprechenden Thioether-Liganden $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ sind Metall-Komplexe dargestellt worden (73)(192).

Von Interesse für die Quecksilberchemie sind Gleichgewichts-

studien am System $[(en)_2Co^{III}SCH_2CH_2NH_2]^{2+}/CH_3Hg^+$, bei dem sich ein Addukt von dreifach koordiniertem Quecksilber bildet (193)(194). Zwei $[(en)_2CoSCH_2CH_2NH_2]^{2+}$ -Komplexe werden über den Schwefel mit einer CH_3Hg -Einheit verknüpft. Durch Titration mit Bisen wurde die Komplexzusammensetzung studiert:



Tab. 16: Gleichgewichtskonstanten der Addukte von $CH_3Hg(II)$ mit Thio-Liganden (193)

Addukt	$K_F (M^{-1})$
$[(en)_2CoSCH_2CH_2NH_2]_2 HgCH_3^{5+}$	$(5.3 \pm 0.5) \times 10^2$
$[(en)_2CoSCH_2CH_2NH_2] HgCH_3^{3+}$	$(4.6 \pm 0.1) \times 10^4$
$[(en)_2CoSCH_2COO] HgCH_3^{2+}$	$(3.3 \pm 0.1) \times 10^5$
$(HOCH_2CH_2S)HgCH_3$	$1.3 \times 10^{16} \quad (178)$
$(HOCH_2CH_2SHgCH_3)HgCH_3^+$	$1.9 \times 10^6 \quad (178)$

Für das Verständnis eigener Beobachtungen ist die unterschiedliche Nucleophilie von 2-Mercaptoethylamin, Thioglycolsäure und 2-Mercaptoethanol von Bedeutung. Während 2-Mercaptoethylamin und Thioglycolsäure etwa die gleiche Nucleophilie gegenüber Organoquecksilber-Verbindungen haben, zeigt 2-Mercaptoethanol das stärkste nucleophile Verhalten.

2.2.1.8.2. Umsetzung von $C(HgX)_4$ ($X = OAc, Cl$) mit 2-Mercaptoethylammoniumchlorid

Ein gut geeignetes System zum Studium monodentat gebundenen 2-Mercaptoethylamins bieten die Tetramercurimethane. Hier

ist die Affinität des Quecksilbers gegenüber dem Mercapto-schwefel über den gesamten pH-Bereich größer als zum Aminstickstoff. Die Bildung von Chelatkomplexen ist unwahrscheinlich, da sie zu dreifach koordiniertem Quecksilber führt. Eine intramolekulare Verbrückung zweier Hg-Atome scheitert an ihrem großen Abstand.

Schon STROTHKAMP et al.³¹⁾ machten die interessante Beobachtung, daß aus Tetrakis(acetoxyquecksilber)methan mit drei Äquivalenten 2-Mercaptoethyl-N,N-dimethylammoniumchlorid eine ausreichend wasserlösliche Verbindung entsteht, die mit der verbliebenen Koordinationsstelle mit schwefelhaltigen Nucleosiden in Transfer-Ribonucleinsäuren reagieren kann. Diese Reaktionen wurden UV-spektrometrisch verfolgt. Hier ist der seltene Fall eines monofunktionell reagierenden Tetramercurimethan-Derivates verwirklicht.

Eigene Versuche zeigten, daß eine vollständige Absättigung der vier Koordinationsstellen am CH_2Hg_4 -Tetraeder in wäßriger Lösung nur mit einem Reagensüberschuß gelingt (Molverhältnis Ligand:Tetramercurimethan = 4,2 : 1). In Wasser löst sich der Komplex vollständig, in Methanol wenig.

Als Hydrochlorid in der Ammonium-Form ist der Komplex gut wasserlöslich. $2,5 \cdot 10^{-2}$ M Lösungen sind tagelang stabil. Erst nach längerer Zeit trübt sich die Lösung. Möglicherweise entstehen höhere Molekülaggregate, wie sie von LIPPARD et al.³²⁾ postuliert werden.

Allmähliche Deprotonierung der Ammonium-Verbindung durch langsame Zugabe verdünnter NaOH- oder NH_3 -Lösung führt erst oberhalb pH 9,3 zum Ausfall eines Bodenkörpers. Dieser Niederschlag geht bei Säurezugabe (HCl) wieder in Lösung. Es liegt

ein reversibles Säure-Base-Gleichgewicht vor, wie wir es schon beim Thioglycolsäure-Komplex beobachten konnten. Die Base greift nicht in die Koordinationssphäre des CHg_4 -Tetraeders ein.

Hinzufügen von konzentrierten Basen zur sauren Komplexlösung führt zu einem gelben Niederschlag, der sich beim Ansäuern nur noch unvollständig auflöst. Wahrscheinlich führen hohe Hydroxid-Ionen-Konzentrationen zur Abspaltung von 2-Mercaptoethylemin und zur Bildung von gemischten und teilweise vernetzten Komplexen.

Für die Darstellung des festen Komplexes eignen sich $\text{C}(\text{HgOAc})_4$ und $\text{C}(\text{HgCl})_4$ gleichermaßen, während für die ramanstretrometrische und potentiometrische Untersuchung von Lösungen wegen des störenden Acetat-Ions $\text{C}(\text{HgCl})_4$ als Ausgangsverbindung günstiger ist.

2.2.1.8.3. Schwingungsspektren

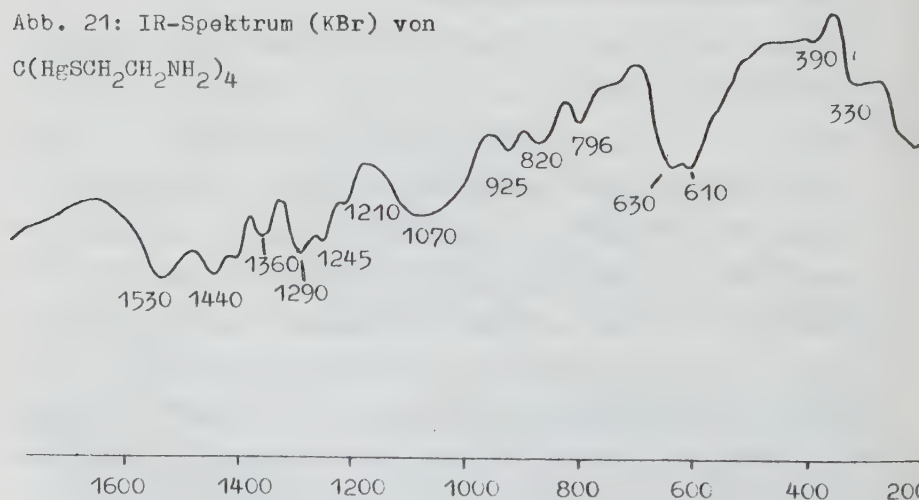
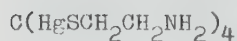
Auffallendes Merkmal im Raman-Spektrum der festen Komplexe ist eine sehr starke Bande, die je nach Präparat zwischen 108 und 115 cm^{-1} auftritt. Da sie relativ breit ist, kann die $\nu_1(\text{CHg}_4)$ nur noch als Schulter dieser Bande erkannt werden (ca. 135 cm^{-1}). Sie ist stark polarisiert und so führt auch das Raman-Lösungsspektrum mit Polarisationsmessungen zu keiner besseren Auftrennung dieser Banden. Die Bande der Ammonium-Verbindung liegt bei etwa $(112 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$ und die des Amin-Komplexes bei etwa $(109 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$. In diesem Bereich sind die (CHgS) - und (HgSHg) -Deformationen zu erwarten. Einmal führen die fast energiegleichen $\delta(\text{CHgS})$ -Schwingungen von monodentat gebundenem und von verbrückendem

Tab. 17: Raman- und IR-Daten von $C(HgSCH_2CH_2NH_2)_4$ (cm^{-1})

Feststoff		Lösung ^{a)}	
RE	IR	RE	Zuordnung
2916 s			$\nu_s(CH_2)$
654 s	630 mst	658 s (pol)	$\nu(CS)$
574 m	610 mst		$+ \nu_3(CHg_4)$
		336 mst (pol)	
340 mst	330 m	325 m,sh (pol)	$\nu(HgS)$
		283 m (pol)	$\delta(HgSC)$
107 sst		112 st (pol)	$\delta(CHgS) + \nu_1(CHg_4)$
48 mst,sh			$\nu_4(CHg_4) + \nu_2(CHg_4)$
45 st			
36 mst			+ Gitterschwing.

a) Wäßrige Lösung von $C(HgCl)_4/HSCH_2CH_2NH_2 \cdot HCl$.

Abb. 21: IR-Spektrum (KBr) von

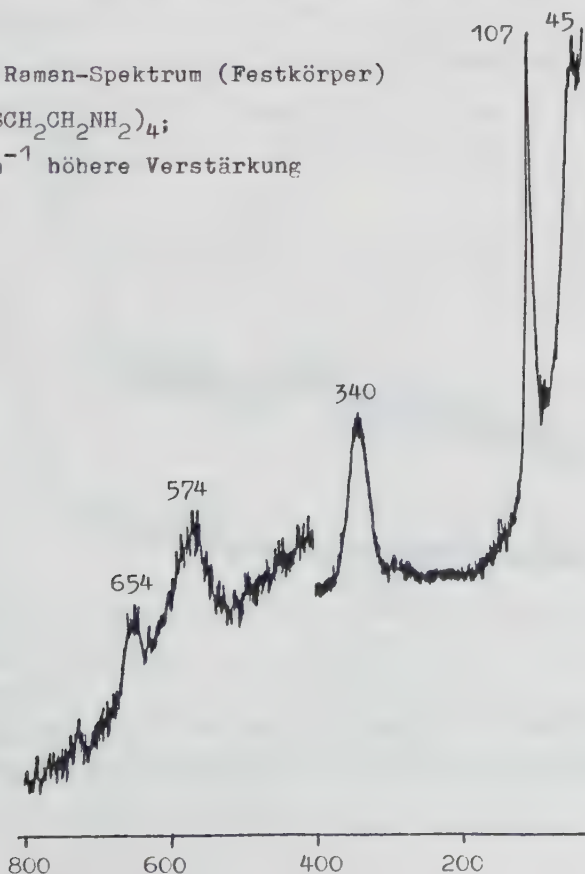


Mercaptoethylamin zu einer Bandenverbreiterung und außerdem kann eine Zumischung der $\delta(\text{HgSHg})$ eine weitere Halbwertsverbreiterung dieser Bande verursachen. Zusätzlich bewirkt die $\nu(\text{HgSHg})$ eine schwache asymmetrische Verbreiterung der $\nu(\text{HgS})$ auf ihrer niederfrequenten Seite, das für einen geringen Anteil der verbrückten Form spricht. Auch die analytischen Daten zeigen, daß ein regulärer vierfach substituierter Komplex nur als seltener Grenzfall bei der Synthese realisiert werden kann. Typisch reproduzierbare Komplexe enthalten zu etwa 95 % $\text{C}(\text{HgSR})_4$ ($\text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ bzw. $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$), während der Rest rechnerisch auf den einfach

Abb. 22: Raman-Spektrum (Festkörper)

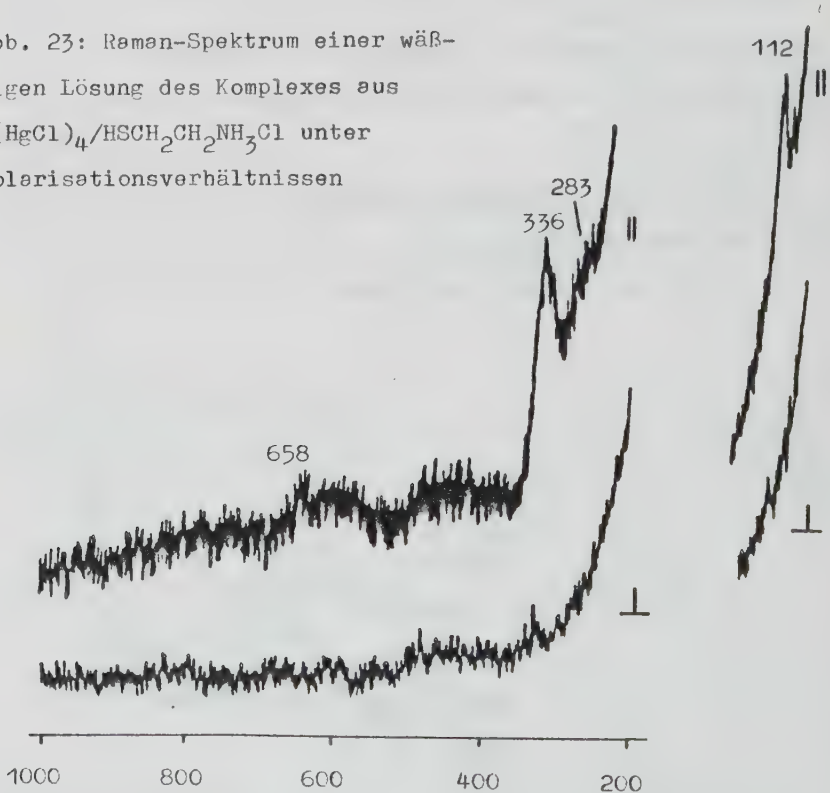
von $\text{C}(\text{HgSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_4$;

ab 400 cm^{-1} höhere Verstärkung



verbrückten Komplex entfällt. Eine Verschiebung dieses Peaks zu niedrigeren Wellenzahlen - vorzugsweise in der Amin-Form - sollte für einen höheren Verbrückungsgrad sprechen. Dies könnte dadurch plausibel erklärt werden, daß im alkalischen Milieu ein schnellerer gegenseitiger Austausch des Thio-Liganden möglich ist und damit statistisch die Wehrscheinlichkeit einer intermolekularen Verknüpfung zweier CHg_4 -Einheiten über eine Schwefel-Brücke wächst.

Abb. 23: Raman-Spektrum einer wäßrigen Lösung des Komplexes aus $\text{C(HgCl)}_4/\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$ unter Polarisationsverhältnissen



Die $\nu_3(\text{CHg}_4)$ (575 cm^{-1}) ist relativ breit und wenig differenziert. Charakteristisch ist im RS die starke $\nu(\text{HgS})$ (340 cm^{-1})

und die $\nu(\text{CS})$ (654 cm^{-1}) (beide polarisiert). Die intensive $\nu(\text{CS})$ des freien Liganden liegt im Feststoff bei 661 cm^{-1} und in Lösung (H_2O) bei 664 cm^{-1} (pol). Die Gerüstschwingungen des Komplexes werden durch Protonierung bzw. Deprotonierung der Aminogruppe nicht beeinflusst. Die kräftige $\nu(\text{SH})$ des Liganden bei 2511 cm^{-1} (Feststoff) bzw. 2576 cm^{-1} (Lösung) taucht im Komplex nicht mehr auf.

Der Amin-Komplex zeigt die $\nu(\text{NH})$ sehr breit im IR-Spektrum ($3300 - 3500 \text{ cm}^{-1}$) mit der $\delta(\text{NH}_2)$ bei 1545 cm^{-1} . In den Ammonium-Verbindungen taucht eine breite, starke IR-Bande bei 3000 cm^{-1} auf und die $\delta(\text{NH}_3^+)$ wird zu niedrigeren Frequenzen verschoben (1500 cm^{-1}).

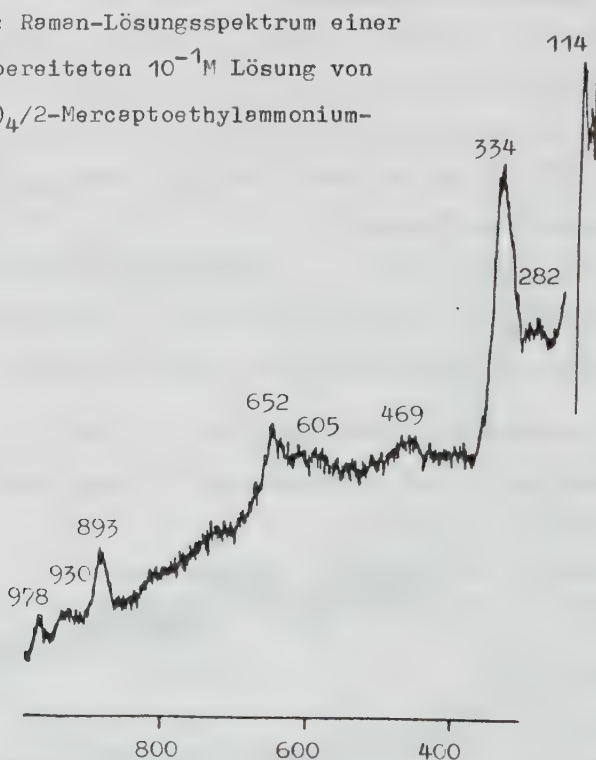
Eine 35°C warme 10^{-1} M Lösung von $\text{C}(\text{HgOAc})_4/2$ -Mercaptoethylammoniumchlorid ist - frisch dargestellt - einige Minuten klar und kann remenspektrometrisch untersucht werden.

Tab. 18: Charakteristische Banden (RE , $0 - 700 \text{ cm}^{-1}$) einer 10^{-1} M Lösung von $\text{C}(\text{HgOAc})_4/2$ -Mercaptoethylammoniumchlorid im Molverhältnis 1:4 (cm^{-1})

Bandenlage (cm^{-1})	Zuordnung
652 m	$\nu(\text{CS})$
605 s,b	$\nu_3(\text{CHg}_4)$
469 s,b	$\delta(\text{CCO}) + \delta(\text{CCS})$
341 sh	
334 st	$\nu(\text{HgS})$
282 s	$\delta(\text{HgSC})$
135 st,sh	$\nu_1(\text{CHg}_4)$
114 sst,sh	$\delta(\text{CHgS})$

Weitere Schwingungen bei 893 cm^{-1} (m), 930 cm^{-1} (s) und 978 cm^{-1} (s) können der $\nu(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{CC})$ und $\omega(\text{CH}_2)$ zugeordnet werden. Wegen des störenden Acetat-Ions sind Zuordnungen in diesem Bereich problematisch. Die Erniedrigung der $\nu(\text{CS})$ im Komplex um 12 cm^{-1} gegenüber dem freien Liganden dokumentiert die Schwächung dieser Bindung bei Quecksilber-Koordination.

Abb. 24: Raman-Lösungsspektrum einer frisch bereiteten 10^{-1}M Lösung von $\text{C}(\text{HgOAc})_4/2$ -Merceptoethylammoniumchlorid



2.2.1.8.4. Potentiometrische Titration einer Komplexlösung aus $\text{C}(\text{HgCl})_4/2$ -Merceptoethylammoniumchlorid

Zu diesem Zweck wurde eine $3,3 \times 10^{-3}\text{M}$ Komplexlösung (Molverhältnis Ligand: $\text{C}(\text{HgCl})_4 = 4:1$) gegen $0,1\text{ M NaOH}$ titriert und der Kurvenverlauf potentiographisch registriert. Zum Vergleich

wurde eine Ligandenlösung gleicher Konzentration titriert ($pK = 9,6$). Für den Tetramercurimethan-Komplex ergeben sich zwei Äquivalenzpunkte bei pH 5,2 und 10,4. Weiterhin beobachtet man einen pK -Wert von 8,5. Die Bindung des Liganden an Quecksilber erniedrigt offensichtlich die Basizität der Aminogruppe. Die Zugabe der Natronleuge erfolgte langsam (ca. 30 min.), um die Gleichgewichtseinstellung an der Glaselektrode über den gesamten pH-Bereich zu gewährleisten.

2.2.1.8.5. Versuch zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung von $C(HgCl)_4$ mit 2-Merceptoethylammoniumchlorid (heterogene Reaktion)

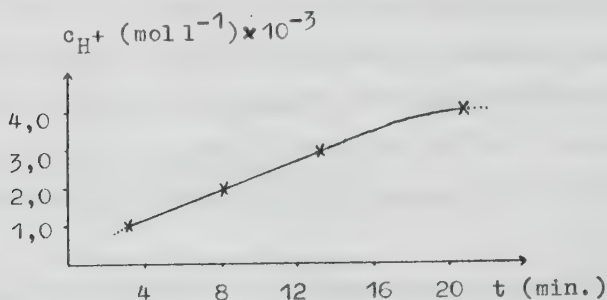
Die heterogene Reaktion von $C(HgCl)_4$ mit 2-Merceptoethylammoniumchlorid (Molverhältnis 1:4) wurde potentiometrisch durch pH-Messung verfolgt.

In Wasser fein suspendiertes $C(HgCl)_4$ wurde mit dem Reagens innig vermischt und die Änderung des pH-Wertes gegen die Zeit registriert. Die Komplexkonzentration war $10^{-3}M$ und die Temperatur im Reaktionsgefäß betrug $20^{\circ}C$.

Die größte Geschwindigkeit der pH-Änderung ($dpH/dt = \text{Maximum}$) wird nach ca. 24 sec erreicht. Erst nach 21 min. ändert sich der pH-Wert in der Lösung nicht mehr ($dpH/dt = 0$).

Nimmt man - stark vereinfacht - an, daß die in Lösung entstehenden Protonen nur von der SH-Gruppe des Liganden-Moleküls stammen, so errechnet sich eine gemittelte Geschwindigkeit des Verbrauchs von freiem Liganden zu $3,3 \times 10^{-6} M^{-1} sec^{-1}$. Voraussetzung für diese Berechnung ist die Beobachtung, daß in annähernd gleichen Zeitebschnitten etwa die gleiche Menge freier Ligand umgesetzt wird.

Abb. 25: Bildungsgeschwindigkeit von Protonen bei der Umsetzung von $4,00 \times 10^{-3}$ Mol $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$ mit $1,00 \times 10^{-3}$ Mol $\text{C}(\text{HgCl})_4$



Die Reaktionsgeschwindigkeit gehorcht über weite Zeitabschnitte (Abb. 25) einem Geschwindigkeitsgesetz 0. Ordnung ($-\frac{d[A]}{dt} = k$). Solche Reaktionen treten auf, wenn ihre Reaktionsgeschwindigkeit durch einen zeitlich konstanten, nicht-chemischen Vorgang bestimmt wird. Dies gilt auch für Reaktionen an festen Grenzflächen, bei denen die Konzentration der Reaktanden durch Adsorption konstant gehalten wird. Diese Verhältnisse könnten bei der Umsetzung von festem $\text{C}(\text{HgCl})_4$ mit 2-Mercaptoethylammoniumchlorid vorliegen.

Da die Reaktion zu Beginn heterogen verläuft, sich aber im weiteren Verlauf der Umsetzung allmählich wasserlösliche Spezies bilden, soll die Angabe einer Geschwindigkeitskonstante nur als Orientierungshilfe dienen. Eine exakte kinetische Messung ist mit dieser einfachen Versuchsanordnung nicht möglich, da mit ihr die jeweilige aktuelle Konzentration der einzelnen Spezies in der Lösung nicht bestimmt werden kann. Möglicherweise wurde nur die Auflösegeschwindigkeit der $\text{C}(\text{HgCl})_4$ -Kristallite in Wasser bei der Umsetzung mit 2-Mercaptoethylammoniumchlorid bestimmt.

2.2.2. Umsetzungen von Tetraquecksilbermethanen mit den Aminosäuren Cystein, Methionin und Arginin

2.2.2.1. Vorbemerkungen zur Darstellung, Struktur und Spektrometrie von Hg-Aminosäure-Komplexen

Aminosäure-Komplexe mit Hg(II) - und CH_3Hg -Verbindungen sind schon lange bekannt (26)195)196). In der Regel bleibt die Konformation schwefelhaltiger Aminosäuren auch nach deren Koordination an Quecksilber erhalten (196). Bezieht man schwache Wechselwirkungen zwischen Quecksilber und dem Carboxyl-Sauerstoff mit ein, so entsteht ein deformierter Sechsering in der Sesselform, Hg-S-C-C-C-O (26). Mit der sterisch wenig anspruchsvollen Aminosäure Cystein könnten mit Tetraquecksilbermethanen ähnliche Anordnungen möglich sein.

Bemerkenswert ist die Bildung von Methylquecksilber-Verbindungen aus Lösungen von Hg(II) -Aminosäure-Komplexen bei intensiver Lichteinstrahlung (195).

Ob und wie weit die Carboxyl-Gruppe an Quecksilber koordiniert, kann aus einer bathochromen Verschiebung der charakteristischen Aminosäurebanden aus den IR-Spektren ermittelt werden (26)197-199).

2.2.2.2. Umsetzungen von C(HgX)_4 mit der Mercaptoaminosäure Cystein

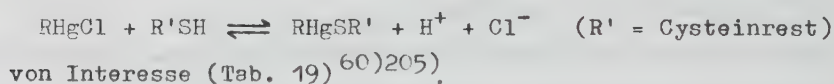
2.2.2.2.1. Cystein als Komplexligand

Gegenüber Hg(II) -Verbindungen und Tetraquecksilbermethanen betätigt Cystein bei stöchiometrischen Umsetzungen ausschließlich den Schwefel als Donoretom. Cystein kann daher in seinen Reaktionen als Mercaptan aufgefaßt werden.

Mit Hg(II) wurden schon Verbindungen der Stöchiometrie Hg : Cys = 1 : 2, 2 : 2 und 2 : 3 isoliert ²⁰⁰⁾. Aus der Molybdänchemie sei auf einen Komplex hingewiesen, der zusätzlich zu den S-gebundenen Cystein-Liganden verbrückende Schwefel-atome besitzt, $\text{Na}_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{cys})_2]$ ²⁰¹⁾. Für Cu(I) wird von einer außergewöhnlich hohen Gleichgewichtskonstante gegenüber Cystein berichtet ($6,7 \times 10^{18}$) ²⁰²⁾.

Durch Variation der Versuchsbedingungen lassen sich manchmal gezielt die Koordinationsstellen von Cystein verändern. Ein aufgeklärtes Beispiel ist der Komplex $[(\text{en})_2\text{Co}(\text{N,S-cys})]$, der bei Behandlung mit Acetanhydrid in DMSO in die O,N-gebundene Form umgewandelt wird ²⁰³⁾²⁰⁴⁾. Solche Bindungs-isomere sind mit Quecksilber nicht bekannt.

Für die Umsetzung von Cystein mit Tetramercurimethanen, $\text{C}(\text{HgX})_4$ (X = OAc, Cl) ist die Bestimmung der Bildungskonstanten der Reaktion



Tab. 19: Bildungskonstanten der Reaktion von Cystein mit Alkylquecksilberchloriden

log K	Alkylrest
1,71	-CH ₃
1,55	-CH ₂ CH ₃
1,49	-CH ₂ CH ₂ CH ₃

Da für fallende Werte des +I-Effektes von R die Bildungskonstante K ansteigt, sollten Komplexe mit Tetramercurimethanen besonders stabil sein.

Eine ionische Wechselwirkung des Quecksilbers mit der Carboxylgruppe kann an der erniedrigten $\nu_{\text{g}}(\text{CO}_2)$ erkannt werden (ca. 1600 cm^{-1}) ²⁰⁶). Aus der Verschiebung der Carboxylatfrequenzen sind auch Rückschlüsse auf die Koordinierung des Metalls an der Aminogruppe möglich.

Die Hg-S-Bindungslänge von 236 pm in $\text{Hg}(\text{cys})_2$ liegt im erwarteten Bereich ²⁰⁷). Allein aus spektroskopischen Daten kann der N-koordinierte $\text{Zn}(\text{cys})_2$ - vom S-koordinierten $\text{Hg}(\text{cys})_2$ -Komplex unterschieden werden (Dublett $\delta(\text{NH}_3^+)$: 1487 cm^{-1} und 1606 cm^{-1}) ²⁰⁶). Die $\nu_{\text{g}}(\text{CO}_2)$ bei der Verbindung $\text{Hg}(\text{cys})_2$ (1606 und 1678 cm^{-1}) spricht für eine Wechselwirkung des $\text{Hg}(\text{II})$ mit einem Carboxylsauerstoff. Daß es sich nicht um eine kovalente Hg-O-Bindung handeln kann, zeigt das Fehlen einer starken $\nu(\text{HgO})$ -Bande im Raman-Spektrum, z. B. wird die starke Bande von $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ bei 280 cm^{-1} der $\nu(\text{HgO})$ zugeordnet ¹⁶⁰). Die vorhin erwähnte Schwingung bei 1606 cm^{-1} wird der asymmetrischen Streckschwingung der $(-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}=\text{O} \cdots \text{Hg}^{\text{II}})$ -Einheit zugeordnet und die 1678 cm^{-1} -Bande der $\nu(\text{C}=\text{O})$ von $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OH}$. Die Frequenzerniedrigung gegenüber der $\nu(\text{C}=\text{O})$ des Liganden ($\text{cys} \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$) bei 1740 cm^{-1} trägt dieser ionischen Wechselwirkung Rechnung. Ähnliche Frequenzerniedrigungen der $\nu(\text{C}=\text{O})$ werden auch bei Amid-Metall-Komplexen beobachtet ²⁰⁵⁻²⁰⁷). Die $\nu(\text{HgS})$ von $\text{Hg}(\text{cys})_2$ liegt bei 316 cm^{-1} und im Cysteinmethylester-Komplex bei 312 cm^{-1} ²¹¹).

2.2.2.2.2. Darstellung, Eigenschaften und Schwingungsspektren von $\text{C}(\text{Hg}\text{cys})_4$

Die Darstellung gelingt in wäßriger Lösung durch doppelte Umsetzung von $\text{C}(\text{HgCl})_4$ bzw. $\text{C}(\text{HgOAc})_4$ mit der freien Aminosäure.

Die Verbindung löst sich im stark sauren Medium ($\text{pH} < 3$) zu $5 \times 10^{-3} \text{M}$. Mit $\text{C}(\text{HgOAc})_4$ lassen sich in essigsäurem Medium geringfügig höhere Konzentrationen erzielen als mit $\text{C}(\text{HgCl})_4$.

Tab. 20: Schwingungsdaten des Festkörpers $\text{C}(\text{HgCys})_4$ (cm^{-1})

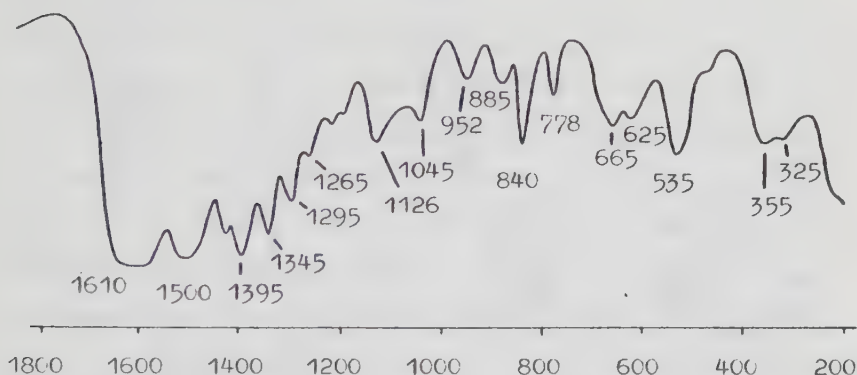
RE	IR	Zuordnung
	3440 mst, b	$\nu(\text{NH})$
	3000 st, b	$\nu(\text{NH}_3^+) + \nu(\text{CH})$
2922 s		$\nu_s(\text{CH})$
	1610 sst	$\delta_d(\text{NH}_3^+) + \nu_s(\text{CO}_2^-)$
	1500 mst, b	$\delta_s(\text{NH}_3^+)$
1418 s	1425 m	$\delta_s(\text{CH}_2)$
1392 ss	1395 m	$\nu_s(\text{CO}_2)$
1341 s	1345 m	
1295 ss	1295 m	$\delta_s(\text{CH}_2)$
	1265 s	
820 ss	840 m	$\nu(\text{CH}_2)$
775 s	778 m	
671 m	665 m	$\nu(\text{CS})$
	625 m	$\nu(\text{COC})$
	535 mst	$\omega(\text{COO})$
327 sst	355 m	$\nu(\text{HgS})$
	325 m	
132 sst		$\nu_1(\text{CHg}_4)$
62 st		$\nu_4(\text{CHg}_4) + \nu_2(\text{CHg}_4)$
45 m, sh		

Die Löslichkeit der Verbindung $\text{C}(\text{HgCys})_4$ ist im alkalischen Bereich um eine Größenordnung schlechter.

Die feste Verbindung ist ein schlechter Raman-Streuer. Nur

der Gerüstschwingungsbereich zeigt Banden genügender Intensität. Für den Ligandenschwingungsbereich eignet sich gut die IR-Spektrometrie.

Abb. 26: IR-Spektrum (Festkörper, KBr) von $\text{C}(\text{HgCys})_4$

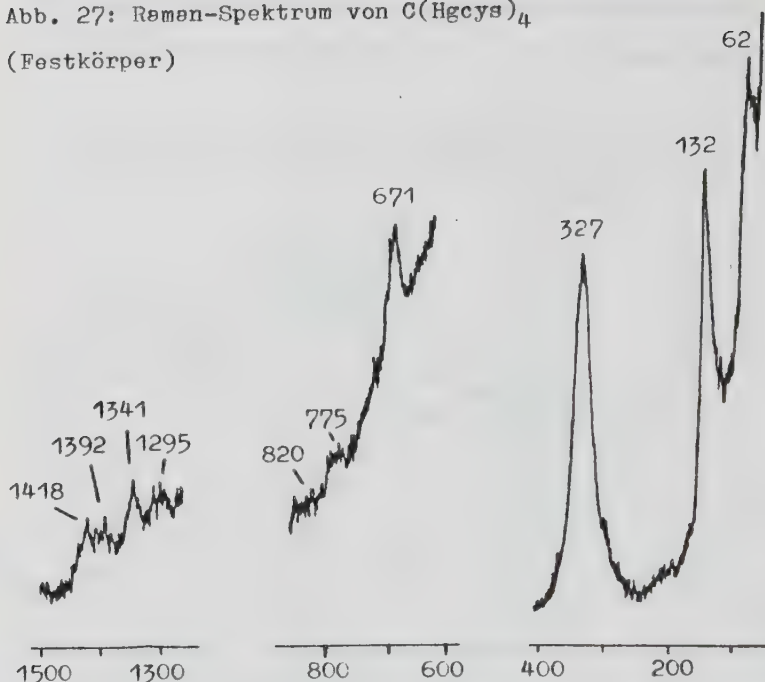


Die spektrometrischen Befunde sprechen für eine Koordination des Cysteins über den Schwefel an Quecksilber. Die erniedrigte $\nu_a(\text{CO}_2)$ und die Frequenzlage der $\nu_s(\text{CO}_2)$ bei 1395 cm^{-1} deuten auf eine Wechselwirkung der Carboxylgruppe mit dem Hg-Atom hin. Auch die relativ schlechte Löslichkeit der Verbindung in alkalischem Medium spricht für eine Koordination der Carboxylgruppe an Quecksilber.

Die $\nu_1(\text{CH}_3)_4$ und die $\nu(\text{HgS})$ liegen im gewohnten Bereich. Die erwartungsgemäß schwache $\nu_3(\text{CH}_3)_4$ kann wegen Überlagerung durch die starke $\nu(\text{CS})$ nicht beobachtet werden.

Abb. 27: Raman-Spektrum von $C(HgCys)_4$

(Festkörper)



2.2.2.3. Studien am System $C(HgX)_4$ /Methionin

2.2.2.3.1. Zur Problematik von Quecksilber-Methionin-Komplexen

Die Aminosäure Methionin enthält eine Thioether-Gruppe. Viele Probleme bei der Darstellung schwefelkoordinierter Hg-Methion-Komplexe ähneln denen bei der Umsetzung mit gewöhnlichen Thioethern. Eine eventuell höhere Bildungstendenz der Hg-Methionin-Komplexe kann hauptsächlich auf den Chelateffekt durch den Molekülrest zurückgeführt werden.

Thioether-Addukte an $Hg(II)$ -Verbindungen sind mehrfach untersucht worden ²¹³). Bei dieser Addukt-Bildung von $Hg(II)$ -halogeniden mit cyclischen Thioethern bleiben die Hg-Halogen-

Bindungen erhalten unter zusätzlicher Anlagerung zweier Thioether-Moleküle.

Die Adduktbildung von Thioethern an die CHg_4 -Einheit ist kürzlich versucht worden ²¹⁴). Dabei konnten jedoch keine Addukte von $\text{C}(\text{HgCl})_4$ bzw. $\text{C}(\text{HgOAc})_4$ mit Thioethern (Dimethylsulfid, Diethylsulfid, Tetrahydrothiophen, Thiophen) nachgewiesen werden. Eine gute Komplexierung des Quecksilbers gelingt mit Polythioethern, die sich chelatartig anlagern können ²¹⁵⁻²¹⁷). Im UV-Spektrum erkennt man sie an einer starken Bande bei 210 nm mit einer breiten Schulter bei 250 nm. Die Verschiebung dieser Absorption zu niedrigeren Energien wird der aufgehobenen Entartung der HOMOs in den Schwefel-Atomen durch "through-space"-Wechselwirkung zugeschrieben ²¹⁸). Die Darstellung von definierten Hg(II) -Methionin-Komplexen in nichtwässrigem Medium ist bereits gelungen ¹⁷⁵). Erste ^1H -NMR-Daten über Hg(II) -Methionin- bzw. Hg(II) -S-Methylcystein-Komplexe legten NATUSCH und PORTER vor ²¹⁹).

Der Schwefel der Thioether-Gruppe gehört zum b-Basen-Typ, die anderen Donoratome (N und O) zum a-Typ ²²⁰). Deshalb sollten die meisten Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen und die ihnen folgenden Hauptgruppenmetalle die S-Koordination an Methionin gegenüber der N- bzw. O-Koordination bevorzugen ¹⁷⁵). S-Koordination wird für Ag(I) angegeben ²²¹). Pt(II) -Methionin-Komplexe liegen dazwischen und zeigen im Festkörper teilweise Metall-S,N-Bindungen ²²²). Aus den spektrometrischen Daten läßt sich auf den Bindungstyp schließen. So nimmt etwa die Differenz zwischen der asymmetrischen und symmetrischen $\nu(\text{CO}_2)$ mit der Stärke der Metall-Sauerstoff-Bindung zu ²²³). Beim Hg(met)_2 -Komplex

wurde ein $\Delta\nu(\text{CO}_2)$ von 197 cm^{-1} gemessen ($\nu_g(\text{CO}_2)$: 1597 cm^{-1} , $\nu_s(\text{CO}_2)$: 1400 cm^{-1})¹⁷⁵). Die Autoren beobachteten N,O-gebundenes Hg(II) im IR-Spektrum. Für S-gebundenes Quecksilber müßte die $\nu(\text{CH})$ der S-CH₃-Gruppe erniedrigt werden; außerdem wird keine $\nu(\text{HgS})$ beobachtet.

Chelatkomplexe von homologen Verbindungen des Methionins, wie Ethionin und S-Methyl-Cystein, sind schon spektrometrisch untersucht²²⁴). Auch hier fehlt die $\nu(\text{HgS})$. LENZ und MARTELL berichten von der um zwei Zehnerpotenzen höheren Stabilität der Ethionin-Chelate gegenüber den entsprechenden Methionin-Chelaten²²¹). Ethionin vermag daher Methionin aus Metallo-Enzymen zu verdrängen. Hier wird deutlich, daß geringe strukturelle Unterschiede (eine CH₂-Gruppe mehr im Ethionin) große Wirkungen im biologischen Geschehen haben.

2.2.2.3.2. Umsetzung von C(HgX)₄ mit Methionin

In Methionin kann die vorhandene Thioether-Gruppe in guter Näherung als Diäthylthioether aufgefaßt werden. Ein Komplex mit C(HgX)₄ (X = OAc, Cl) sollte wegen des hydrophilen Molekülrestes wasserlöslich sein.

Tatsächlich wird beobachtet, daß sich festes C(HgCl)₄ bzw. C(HgOAc)₄ bei Zugabe zu einer wäßrigen alkalischen oder sauren Methionin-Lösung opaleszierend aufschlämmen läßt (Komplekonzentration $5 \times 10^{-4} \text{ M}$) und schließlich auflöst. Offensichtlich ist aber die Bindung von Methionin an diese Tetraquecksilbermethane sehr locker. Beim Einengen der Lösungen fallen die reinen Komponenten entsprechend ihrer unterschiedlichen Löslichkeit nacheinander getrennt aus. Man gewinnt so z. B. analysenreines C(HgCl)₄ zurück. Da

grundsätzlich auch Koordination des Quecksilbers an Stickstoff oder Sauerstoff denkbar ist ¹⁷⁵⁾, wurden die Versuche zur S-Koordination im sauren Medium durchgeführt, z. B. mit HgClO_4 mit nicht koordinierendem Anion. Wegen der geringen Komplexkonzentration konnten keine auswertbaren Raman-Lösungsspektren gewonnen werden.

Auch aus organischen Phasen konnten keine Methionin-Komplexe mit Tetramercurimethanen isoliert werden.

Da die Koordinationszahl des Quecksilbers in Tetramercurimethanen aus sterischen Gründen nur schwer erweitert werden kann, ist eine reine Adduktbildung ohne gleichzeitige Substitution des Anions Cl^- oder OAc^- kaum denkbar.

Sauerstoff- oder stickstoffgebundenes Methionin sollte sich anhand der potentiometrischen Titrationskurve von freiem Methionin unterscheiden. Die stöchiometrisch angesetzte Komplexlösung (Molverhältnis $\text{C}(\text{HgX})_4$:Methionin = 1:4) zeigte die Titrationskurve für ungebundenes Methionin. S-gebundenes Methionin kann mit diesem Meßverfahren weder bewiesen noch widerlegt werden, da die pK-Werte der Aminosäuregruppierung durch S-Koordination nicht meßbar verändert werden.

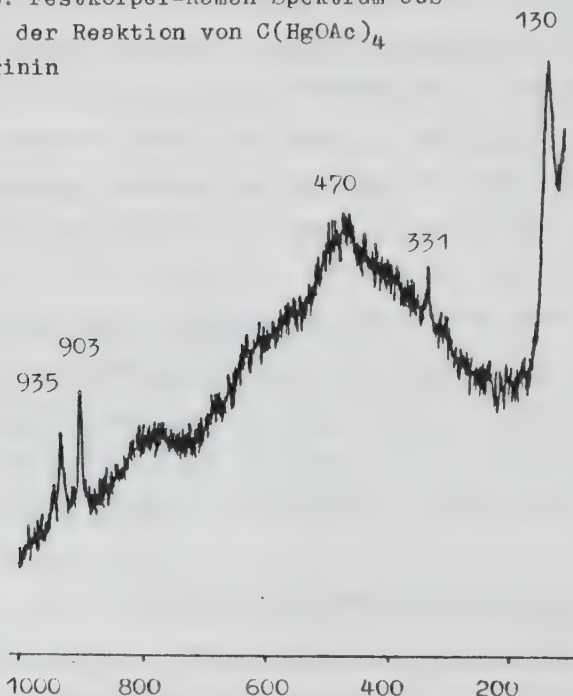
2.2.2.4. Studien am System $\text{C}(\text{HgX})_4$ /Arginin

Die Aminosäure Arginin hat große N-Donor-Eigenschaften ($\text{pK}_R = 12,48$) ⁸¹⁾. Ihre Reaktivität gegenüber $\text{C}(\text{HgOAc})_4$ und $\text{C}(\text{HgCl})_4$ ist in Relation zu den S-haltigen Aminosäuren Cystein und Methionin von Interesse. Über den Aminosäurerest ($\text{pK}_1 = 2,17$, $\text{pK}_2 = 9,04$) ⁸¹⁾ sollte eine gute Wasserlöslichkeit vermittelt werden können.

In der Tat beobachtet man, daß in Essigsäure gelöstes

$C(HgOAc)_4$ bei Zugabe von Arginin in Lösung bleibt und auch in 1 M NaOH wird eine ähnlich gute Löslichkeit beobachtet ($2 \times 10^{-3} M$). Erst nach mehreren Tagen fällt ein weiß bis grau gefärbter Niederschlag aus, der überraschenderweise sehr ähnliche Analysendaten wie der Komplex aus saurer Lösung besitzt. Die Analysenwerte sprechen für die Anlagerung etwa eines Argininmoleküls an den Komplex. Unterstützt wird diese

Abb. 28: Festkörper-Raman-Spektrum aus Produkt der Reaktion von $C(HgOAc)_4$ mit Arginin



Annahme durch eine breite Bande im Raman-Spektrum des Festkörpers, deren Maximum bei 470 cm^{-1} im $\nu(Hg-N)$ -Bereich liegt. Eine relativ starke und etwas verbreiterte Bande bei 130 cm^{-1} spricht für eine geringe Störung der $\nu_1(CH_4)$ durch teil-

weise Substitution mit Arginin. Wehrscheinlich koordiniert Arginin über den stark basischen primären Guanin-Stickstoff an Quecksilber. Wegen der unveränderten Schwingungen der NH_3^+ -Gruppe des Aminosäurerestes dürfte eine Koordination über das Aminoende ausgeschlossen sein. Es bleibt zu klären, weshalb auch bei verschärften Reaktionsbedingungen (z. B. Sieden) und einem hohen Argininüberschuß keine weitere Substitution erfolgt. Im IR-Spektrum sind die typischen Aminosäure-Banden erkennbar (cm^{-1}): $\nu(\text{NH}_3^+)$ 3300, $\nu_g(\text{CO}_2)$ 1650, $\delta_d(\text{NH}_3)$ 1590, $\delta_s(\text{NH}_3)$ 1540, $\nu_s(\text{CO}_2)$ 1385, $\rho(\text{NH}_3)$ 1120. $\text{C}(\text{HgCl})_4$ wird von Arginin auch bei längerem Sieden nicht angegriffen.

Eine potentiometrische pH-Titration einer $\text{C}(\text{HgOAc})_4$ /Arginin-Lösung erbrachte die gleichen Verhältnisse wie eine reine Arginin-Lösung.

Zusammenfassend läßt sich feststellen: Arginin hat eine größere Affinität gegenüber Tetramercurimethanen als Methionin.

2.2.3. Umsetzungen von Tetraquecksilbermethanen mit Molekülen mit einer potentiellen C-S-Doppelbindung

2.2.3.1. Reaktion von $\text{C}(\text{HgX})_4$ mit Thioessigsäure

2.2.3.1.1. Darstellung und Eigenschaften von $\text{C}(\text{HgSCOCH}_3)_4$

Die C-S-Bindung in Thioessigsäure hat nur einen geringen Doppelbindungsanteil. So erscheint die $\nu(\text{CS})$ im RE bei relativ niedriger Wellenzahl (630 cm^{-1}). Die reaktive Mercapto-Form ist nur als tautomerer Grenzfall formulierbar.

Voraussichtlich steht die Thioessigsäure in ihrer Reaktivität

gegenüber Quecksilber zwischen den Mercaptanen und den Thio-
ketonen.

Die Darstellung von $C(HgSCOH_3)_4$ gelingt in homogener Re-
aktion aus $C(HgOAc)_4$ in essigsaurer Lösung. Mit Methanol
verdünnte Thioessigsäure wird langsam zugegeben (weißer
Niederschlag).

Versuche mit $C(HgCl)_4$ als Ausgangssubstanz lieferten keine
Umsetzungsprodukte. Schärfere Reaktionsbedingungen verbieten
sich wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der Thioessigsäure.
Sie vermag die Hg-Cl-Bindung nicht zu spalten.

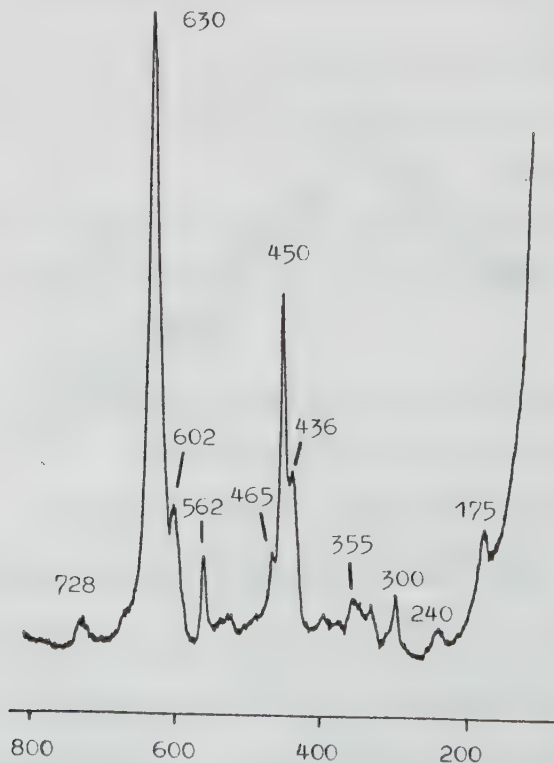


Abb. 29: Raman-Spektrum von Thioessigsäure

Tab. 24: Charakteristische Banden von $C(HgSC(CH_3)_4)$ (Festkörper) im Gerüstschwingungsbereich (cm^{-1})

RE	IR	Zuordnung
2968 ss		$\nu_a(CH)$
2915 m		$\nu_s(CH)$
680 s,b		$\nu_3(CH_3)$
640 m	630 mst	$\nu(CS) + \nu_3(CH_3)$
530 ss		
492 m	495 s	Ligandendef.
398 mst	395 s	$\delta(OCS)$ (in plane)
	335 m,sh	
318 mst	320 m	$\nu(HgS)$
260 mst		$\delta(HgSC)$
139 sst		$\nu_1(CH_3)$
113 m		$\delta(CH_3)$

2.2.3.1.2. Schwingungsspektren von $C(HgSC(CH_3)_4)$

Ähnlich wie beim homologen $C(HgOCOCH_3)_4$ ⁹⁷⁾ kann beim Thioessigsäure-Komplex mit einer intramolekularen Hg-O-Wechselwirkung gerechnet werden.

Im Gerüstschwingungsbereich fallen drei starke Banden im Raman-Spektrum auf, die bisher in dieser Form bei schwefelsubstituierten Tetraquecksilbermethanen nicht aufgetreten sind, nämlich bei 260, 318 und 398 cm^{-1} . Vermutlich entspricht die 318 cm^{-1} -Bande der $\nu(HgS)$ und die beiden anderen Schwingungen den raman-aktiven (SCC)-Deformationen, die ihrerseits mit der energieähnlichen $\nu(HgS)$ koppeln

können. Die möglichen in-plane und out-of-plane-Deformations-schwingungen der planaren SCO-Gruppe im Thioessigsäure-Komplex können mit den etwa energiegelichen (CSO)-Deformationen im Dimethylsulfoxid-Molekül (383 und 337 cm^{-1}) verglichen werden.

Die $\nu_{a,s}(\text{CH})$ der CH_3 -Gruppe im Komplex (2968 und 2915 cm^{-1}) sind gegenüber denen des freien Liganden-Moleküls (2980 und 2924 cm^{-1}) deutlich erniedrigt. Dies spricht zusätzlich für ein S-koordiniertes Quecksilber im Komplex.

Abb. 30: Raman-Spektrum (Festkörper) von $\text{C}(\text{HgSCOCH}_3)_4$

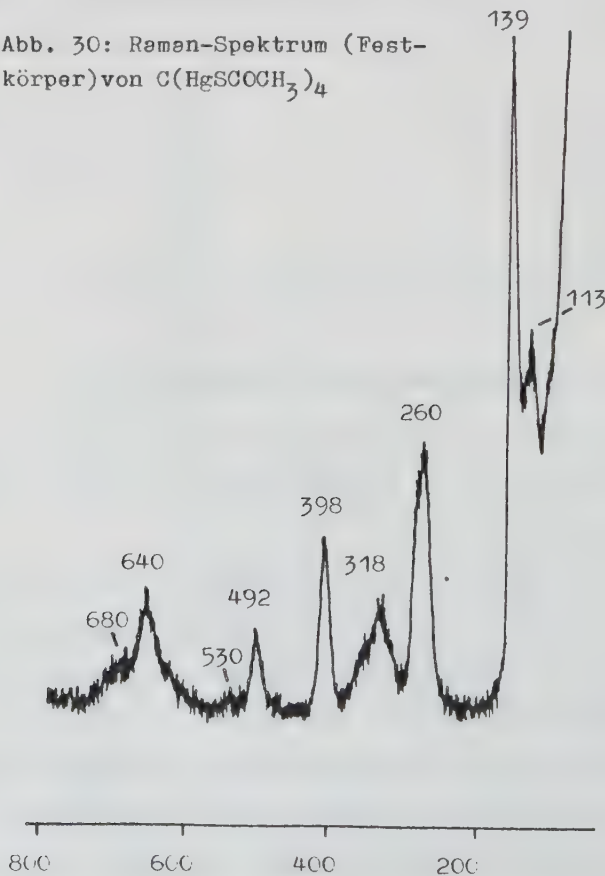
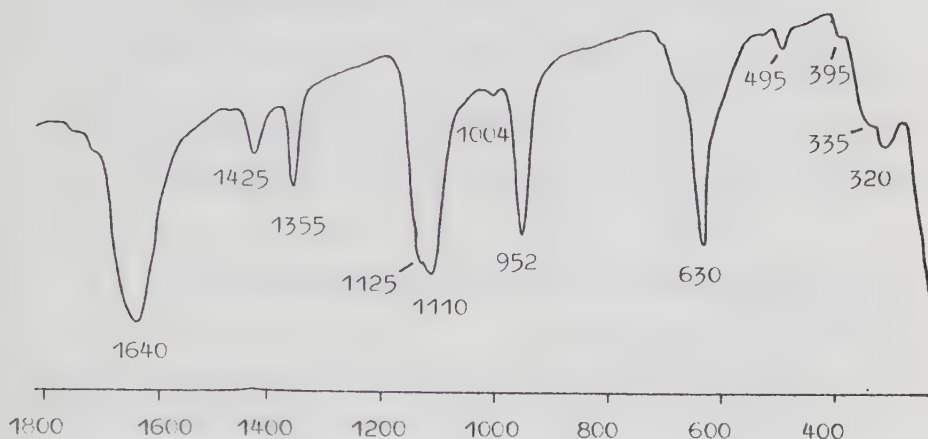


Abb. 31: IR-Spektrum (KBr) von $C(HgSCoCH_3)_4$ 

2.2.3.2. Beobachtungen am System $C(HgX_4)/$ Thioacetamid

Die Synthese einer Verbindung $C(HgL_4)^{4+} 4 X^-$ ($L =$ Thioacetamid, $X = OAc, Cl$) mit intaktem Thioacetamid als Ligand gelingt in keinem der verwendeten Medien (Wasser, Ethanol, Methanol, Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran). Besonders $C(HgCl)_4$ erweist sich als hartnäckig stabil und reagiert erst unter Bedingungen, bei denen Thioacetamid merklich zerfällt. Oft gewinnt man unverändertes $C(HgCl)_4$ zurück.

Die höhere Reaktionsfähigkeit von $C(HgOAc)_4$ führt schnell zu semiertigen, gelben Produkten, die aber sehr wenig Stickstoff enthalten ($< 1\%$) und spektrometrisch und analytisch der schon bekannten Polymerverbindung CHg_4S_2 entsprechen¹⁰²⁾. Sie sind raman-spektrometrisch durch folgende Banden charakterisiert (cm^{-1}): 700–580 ss, b ($\nu_3 CHg_4$),

305 st und 335 mst,sh (ν HgS), 140 sst (ν_1 CHg₄), 76 m,sh (δ HgSHg). Die im Raman-Effekt sehr intensive ν (CS) von Thioacetamid bei 720 cm^{-1} (229) taucht im Komplex nicht auf.

Manche stickstoffhaltigen Präparate zeigen im IR-Spektrum eine sehr schwache Absorption bei $630 - 670\text{ cm}^{-1}$, die eventuell von koordiniertem Thioacetamid herrühren könnte. Die meisten dieser Präparate zersetzen sich im Laserstrahl.

2.2.3.3. Komplexe von Tetraquecksilbermethanen mit Thioharnstoff

Der Schwefel im Thioharnstoff-Molekül ist gegenüber Quecksilber weniger reaktiv als in Mercaptanen. Daher konkurriert der Stickstoff mit dem Schwefel um die Koordination am Metallatom.

Am System CH₃Hg/1-Methylimidazolin-2-thion (Methimazol) läßt sich diese Bindungskonkurrenz gut studieren²⁰⁾. Die tautomeren Formen des Methimazols veranschaulichen sein Reaktionsverhalten (Vgl. S. 10).

Durch Messung der Kopplungskonstanten $^2J(^{199}\text{Hg}-^1\text{H})$ (NMR-Spektrometrie) und IR-Daten wurde zwischen S- und N-Bindung der Quecksilber-Verbindung unterschieden. Danach koordiniert CH₃HgX (X = Hal.) im sauren wie im alkalischen Milieu gleichermaßen an Schwefel, während Pd(II) und Pt(II) nach Ergebnissen anderer Autoren²³¹⁾ bei niedrigen pH-Werten am N-Atom und bei hohen pH-Werten am Schwefel angreifen. Bei einem Überschuß der Methylquecksilber-Verbindung werden beide Bindungsstellen besetzt.

Im Lichte dieser Ergebnisse erschien das Reaktionsverhalten von Thioharnstoff, wie auch später von Thiosemicarbazid,

schwer vorhersehbar.

2.2.3.3.1. Untersuchung des Systems $C(HgX)_4$ /Thioharnstoff

Experimentell stellt dieses System einen interessanten Zugang zu löslichen Komplexen von Tetramercurimethanen dar.

Überraschend zeigt eine Suspension von $C(HgX)_4$ ($X = OAc, Cl$) in Wasser bei Zusatz von Thioharnstoff im Molverhältnis 1:4 eine Löslichkeit von etwa $10^{-3}M$. Messungen ergaben eine molare Leitfähigkeit von $\Lambda_M = 325 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Dieses Ergebnis macht einen Komplex der Zusammensetzung

$[C(Hg_4Cl_{4-n}tu_n)]^{n+} n Cl^-$ wahrscheinlich, mit $n \approx 2,5$ ($tu =$ Thioharnstoff) ²³²).

Versuche, durch Einengen der Reaktionslösung oder Zugabe von organischen Lösungsmitteln eine definierte Verbindung auszufällen, führten zu Produkten unterschiedlicher analytischer Zusammensetzung. Der Stickstoffgehalt dieser Verbindungen schwankt zwischen 4 und 6 % (Vgl. Tab. 22).

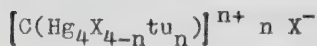
Vergleicht man die erhaltenen Analysendaten mit den Tabellenwerten, ergibt sich folgendes Bild:

Ausgehend von $C(HgCl)_4$ gelingt die Isolierung eines gelben Bodenkörpers, der zwischen 3,4 und 4,2 % C neben 4,6 bis 5,4 % N enthält. Der Wasserstoffgehalt liegt zwischen 0,7 und 0,9 %. Diese Daten stützen die Annahme der Bildung von Komplexen mit zwei bis drei Molekülen Thioharnstoff, die Leitfähigkeitsmessungen nahelegten.

Die $C(HgX)_4$ /Thioharnstoff-Lösungen sind bei Konzentrationen von $10^{-3}M$ bei Raumtemperatur lange Zeit klar und farblos. Höhere Komplexkonzentrationen sind durch gelindes Erwärmen erreichbar (ca. $5 \times 10^{-3}M$). Hier tritt meist eine Farbver-

tiefung nach gelb ein. Zugabe von Methanol oder Acetonitril bewirkt keine Ausfällung. Nur mit Aceton fällt ein weißer Niederschlag aus, der beim Trocknen langsam gelb wird. Auch hier bleibt der größte Teil der Komplexverbindung in Lösung. Beim Eindunsten der Lösungen fällt neben dem Thioharnstoff-Komplex stets unverbrauchter Thioharnstoff mit aus. Auswaschen des mitgefallenen Thioharnstoffs scheitert an der guten Löslichkeit des frisch gefällten Komplexes.

Tab. 22: Berechnete Zusammensetzungen von Komplexen



n	X	% C	% N	% H
0	OAc	10.29	-	1.15
	Cl	1.26	-	-
1	OAc	10.66	2.49	1.43
	Cl	2.33	2.71	0.39
2	OAc	10.98	4.66	1.68
	Cl	3.25	5.05	0.73
3	OAc	11.27	6.57	1.89
	Cl	4.06	7.09	1.02
4	OAc	11.52	8.27	2.08
	Cl	4.76	8.89	1.28

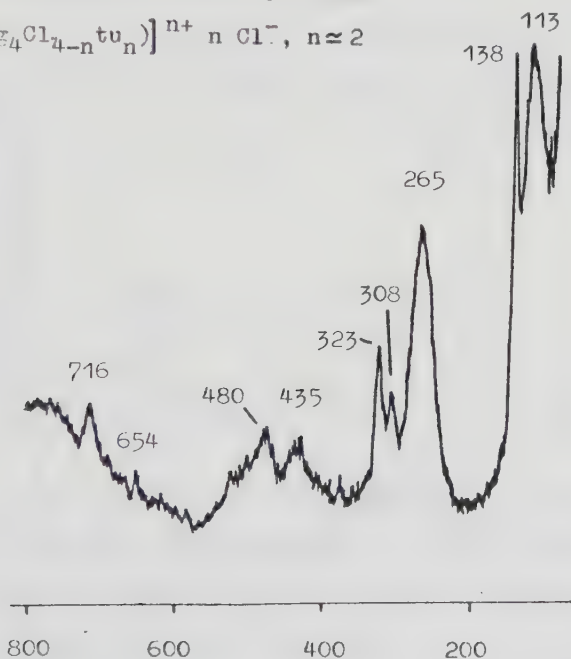
2.2.3.3.2. Schwingungsspektrometrische Untersuchungen

Die Zuordnung der einzelnen Schwingungen dieser gemischten Thioharnstoff-Komplexe ist problematisch.

Die aus $C(HgCl)_4$ gewonnene Verbindung hat eine starke Bande im Raman-Spektrum bei 265 cm^{-1} . Hier kann es sich um die $\nu(HgS)$ handeln, deren Schwingung bei $Hg(II)$ -Thioharnstoff-Komplexen im Bereich von $278 - 212\text{ cm}^{-1}$ beobachtet wird ²³³).

Abb. 32: Festkörper-Raman-Spektrum

von $[C(Hg_4Cl_{4-n}tu_n)]^{n+} n Cl^-$, $n \approx 2$

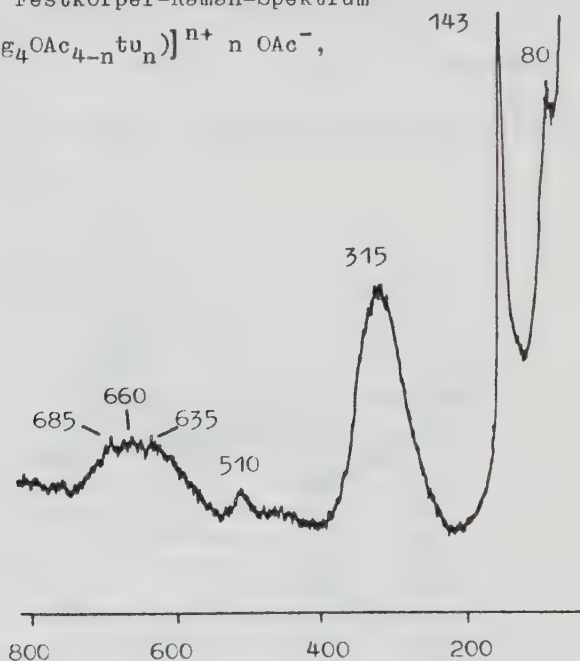


Daneben erscheint je nach Substitutionsgrad das unterschiedlich starke Dublett der $\nu(HgCl)$ (Mittelwert ca. 320 cm^{-1}). Durch die zusätzlichen Schwefel-Liganden wird offensichtlich der Abstand der ν_s und $\nu_a(HgCl)$ um etwa 10 cm^{-1} gegenüber $C(HgCl)_4$ vergrößert, was als Indiz für die zunehmende Asymmetrie am CHg_4 -Tetraeder gewertet werden kann. Infolge des geringen Massen- und Elektronegativitätsunterschieds von Chlor und Schwefel und daher ähnlicher Kraftkonstanten

$f(\text{C-Hg})$ $^{48)119)121)}$ verschiebt sich die $\nu_1(\text{CHg}_4)$ nur wenig nach kleineren Wellenzahlen (138 cm^{-1}). Zusätzlich auftretende breite Banden im RE bei 435 und 480 cm^{-1} können Hinweise auf eine Stickstoff-Koordination am Quecksilber sein (evtl. S,N-Verbrückung zweier CHg_4 -Tetreeder).

Abb. 33: Festkörper-Raman-Spektrum

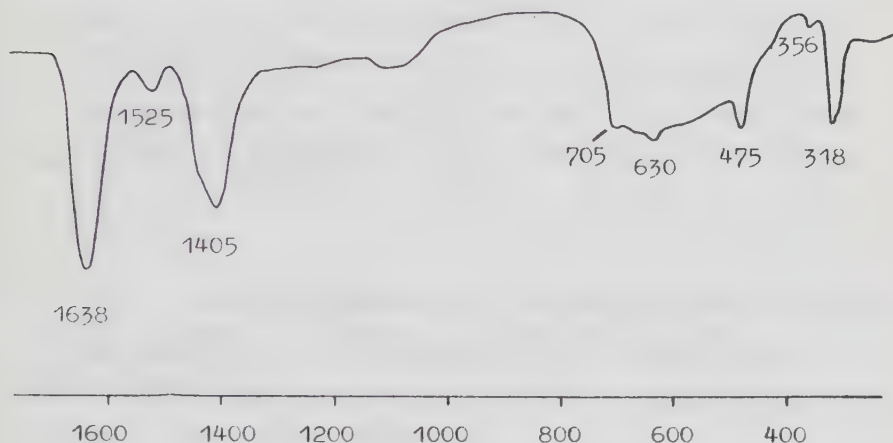
von $[\text{C}(\text{Hg}_4\text{OAc}_{4-n}\text{tu}_n)]^{n+} n \text{ OAc}^-$,
 $n \approx 2$



Die $\nu(\text{NH}_2)$ -Valenzschwingungen des gebundenen Thioharnstoff-Moleküls sind im IR-Spektrum gut erkennbar bei 3310 cm^{-1} ($\nu_{\text{g}} \text{ NH}$), 3130 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}} \text{ NH}$, A_1) und 3200 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}} \text{ NH}$, B_2) $^{234)}$. Die $\nu(\text{CS})$ des Komplexes erscheint im IR-Spektrum (705 cm^{-1}) und ebenso im Raman-Effekt (716 cm^{-1}) gegenüber der $\nu(\text{CS})$ in Thioharnstoff (734 cm^{-1}) erniedrigt und spricht daher für eine S-Koordination. Offensichtlich koordiniert Thioharn-

stoff en Tetrakis(chloroquecksilber)methan gleichermaßen über Schwefel und Stickstoff.

Abb. 34: IR-Spektrum (KBr) von $[\text{C}(\text{Hg}_4\text{Cl}_{4-n}\text{tu}_n)]^{n+} \text{ n Cl}^-$,
 $n \approx 2$

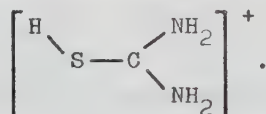


Dient $\text{C}(\text{HgOAc})_4$ als Ausgangsverbindung zur Synthese eines Thioharnstoff-Komplexes, so gelangt man auch hier zu gemischten Komplexen $[\text{C}(\text{Hg}_4\text{OAc}_{4-n}\text{tu}_n)]^{n+} \text{ n OAc}^-$. Bei deren Isolierung durch Ausfällen mit organischen Solventien wird unterschiedlich viel Acetat als Gegenion angelegt und es entstehen Verbindungen, deren Aufbau analytisch und spektrometrisch schwer zu deuten ist. Übereinstimmend zeigen diese Verbindungen im Raman-Spektrum zwei sehr starke Banden (Abb. 33) bei 143 und 315 cm^{-1} . Die im Verhältnis zu den Stickstoffwerten stets zu niedrigen C-Werte deuten möglicherweise eine partielle Verknüpfung einzelner CHg_4 -Tetraeder durch Thioharnstoff-Moleküle an. Im Vergleich zum Chlorid-Ion ist das Acetat-Ion Quecksilber gegenüber ein schwächer

Donor und kann daher vom Aminstickstoff des Thioharnstoffs leichter verdrängt werden. Für die Beteiligung des N-Atoms an der Koordination spricht auch die pH-Abhängigkeit der Komplexbildung. So liefern Versuche in Essigsäure oder Chlor(VII)-säure Verbindungen mit einem Thioharnstoff-Gehalt von $n \approx 2$, während in alkalischen Lösungen zwar die Koordination über den Schwefel vorherrscht, der Thioharnstoff-Anteil jedoch stark absinkt. Hier wird das Hydroxid-Ion zum stärksten Donor und verdrängt Thioharnstoff fast völlig ($n < 1$).

2.2.3.3.3. Bemerkungen zum Thioharnstoff-Kation

Mit starken Säuren bildet Thioharnstoff Salze, wobei das Thioharnstoff-Kation (Thiouronium-Ion) entsteht ²³⁵⁾:



Schon für das Harnstoff-Kation hat WERNER ²³⁶⁾ in Metall-Komplexen die analoge Oxonium-Struktur der Ammonium-Struktur vorgezogen.

Die beiden häufigsten Gerüstschwingungen im Thioharnstoff-Kation sind ähnlich wie in den $\text{C}(\text{HgX})_4$ /Thioharnstoff-Komplexen nach höheren Frequenzen in bezug auf Thioharnstoff verschoben ²³⁵⁾ (Tab. 23).

Die π -Elektronenverteilung des Thioharnstoff-Moleküls sollte sich bei der Bindung über Schwefel an ein Metall derjenigen nähern, die bei S-Protonierung entsteht. IR-Spektren von S-gebundenen Metall-Thioharnstoff-Komplexen bestätigen diese Annahme ²³⁷⁾. Die CS-Bindung erhält hier mehr Einfachbindungs- und die CN-Bindung mehr Doppelbindungscharakter.

Teb. 23: Vergleich der höchstfrequenten Gerüstschwingungen von Thioharnstoff, Thioharnstoff-Kation und $C(HgX)_4$ /Thioharnstoff-Komplexen (cm^{-1}) 235)

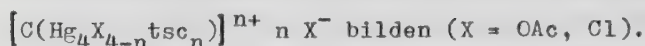
Thioharnstoff:	1473	B_1	(C_{2v})
	1416	A_1	
Thioharnstoff-Kation:	1547	A'	(C_s)
	1443	A'	
$C(HgX)_4$ /Thioharnstoff-Komplex:	1525	A'	(C_s)
	1430	A'	

2.2.3.4. Komplexe von Tetraquecksilbermethanen mit Thiosemicarbazid

2.2.3.4.1. Experimentelle Befunde

In neuerer Zeit wurden $Hg(II)$ -Thiosemicarbazid(tsc)-Komplexe strukturell und spektrometrisch aufgeklärt ²³⁸⁻²⁴⁰). In der Verbindung $HgCl_2(tsc)_2$ ist der Ligand monodentat über Schwefel gebunden und liegt in der trans-Form vor. Als Chelat-Ligand ist Thiosemicarbazid in der cis-Form bidentat gebunden. Die Beobachtung, daß sich festes Tetrakis(chloroquecksilber)-methan in wäbrigem Ethanol nach Zugabe von Thiosemicarbazid auflöst, verspricht aufschlußreiche Arbeiten an diesem System. Auch unter Kühlung bleibt diese Lösung opaleszierend und es bildet sich kein Niederschlag. Auch bei Zugabe von Kochsalz blieb die Lösung klar und es fiel kein $C(HgCl)_4$ aus. Die gleichen Beobachtungen kann man an $C(HgCl)_4$ /Thiosemicarbazid-Lösungen machen. Von beiden Quecksilbermethanen sind Komplexkonzentrationen in Lösung bis $5 \times 10^{-3}M$ erreichbar. Ähnlich

wie bei Thioharnstoff sollten sich in Lösung Komplexe



Aus Leitfähigkeitsmessungen am System $\text{C}(\text{HgCl})_4/\text{tsc}$ in H_2O ergab sich eine molare Leitfähigkeit von $\Lambda_M = 299 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$, was einem Substitutionsgrad von $n = 2$ bis $2,5$ entspricht²³²).

Diese Komplexlösungen sind nur unterhalb pH 5 beständig und bilden bei langsemer pH-Erhöhung zunächst voluminöse gelbe Niederschläge, deren Farbe sich nach wenigen Minuten nach braun vertieft. Nur durch rasches Waschen mit Aceton oder THF konnten die gelben Zwischenprodukte gefaßt werden. Beim anschließenden Trocknen vertieft sich die Farbe dennoch nach ockergelb. Das getrocknete Produkt ist in Wasser schwer löslich.

Die Analysendaten (Vgl. Tab. 24) der aus $\text{C}(\text{HgOAc})_4$ gewonnenen Verbindungen lassen auf Komplexe mit zwei Molekülen Thiosemicarbazid schließen, $[\text{C}(\text{Hg}_4(\text{OAc})_2(\text{tsc})_2)]^{2+} 2 \text{OAc}^-$.

Tab. 24: Berechnete Zusammensetzungen von Komplexen



n	X	% C	% N	% H
0	OAc	10.29	-	1.15
	Cl	1.26	-	-
1	OAc	10.52	3.68	1.50
	Cl	2.29	4.01	0.48
2	OAc	10.72	6.82	1.80
	Cl	3.16	7.38	0.88
3	OAc	10.89	9.52	2.06
	Cl	3.90	10.24	1.23
4	OAc	11.03	11.88	2.28
	Cl	4.54	12.72	1.53

Mit $C(HgCl)_4$ ist ein Festkörper mit $n \approx 1$ isolierbar. Langsames Eindunsten der Lösungen führt zu gleichzeitiger Auskristallisation von Komplex neben nicht koordiniertem Thiosemicarbazid.

2.2.3.4.2. Schwingungsspektrometrische Untersuchungen

Thiosemicarbazid hat eine starke $\nu(CS)$ im RE bei 807 cm^{-1} . Bei Koordination an Metallatome wird diese Schwingung niederfrequent verschoben, z. B. nach 796 cm^{-1} bei $HgCl_2(tsc)_2$ und $HgBr_2(tsc)_2$ ²³⁸. N-Koordination macht sich durch eine intensive Raman-Linie bei 368 cm^{-1} bemerkbar, z. B. bei $HgCl_2(tsc)$ ²³⁸. Monofunktionell gebundenes Thiosemicarbazid und freier Ligand zeigen ähnliche Spektren, während sich

Abb. 35: Raman-Spektrum
einer gesättigten Thiosemi-
carbazid-Lösung in H_2O

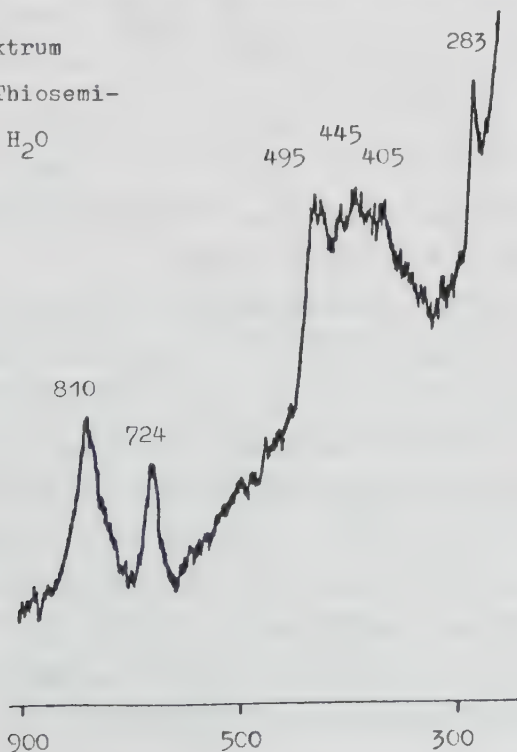
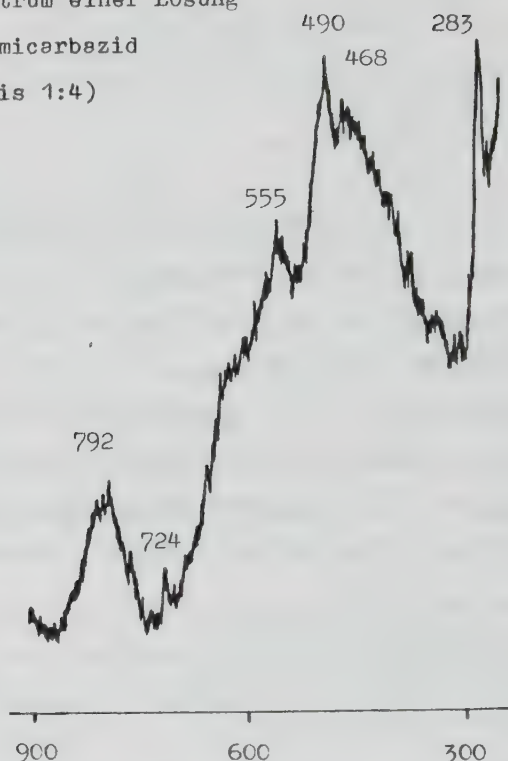


Abb. 36: Raman-Spektrum einer Lösung
von $C(HgCl)_4$ /Thiosemicarbazid
in H_2O (Molverhältnis 1:4)



bifunktionell gebundenes Thiosemicarbazid als Chelat-Ligand davon deutlich unterscheidet.

Beträgt die Verschiebung der $\nu(CS)$ nur 10 bis 20 cm^{-1} nach niedrigeren Wellenzahlen, so ist der Ligand unter voller Erhaltung seiner Konfiguration monodentat gebunden (trans-Form), während chelatartig gebundenes Thiosemicarbazid (cis-Form) eine Frequenzerniedrigung bis zu 100 cm^{-1} erfährt. Dies wird so erklärt, daß die 807 cm^{-1} -Schwingung nur teilweise $\nu(CS)$ -Charakter hat und bedeutende Anteile an $\omega(NH_2)$, $\delta(NCN)$ und anderen Schwingungen enthält²³⁹. $Ag(I)$ und $Hg(II)$ binden Thiosemicarbazid monodentat und $Ni(II)$, $Cu(II)$ und $Zn(II)$ vorzugsweise bidentat.

Auffallende Merkmale des Raman-Lösungsspektrums des $C(HgCl)_4$ /Thiosemicarbazid-Komplexes sind die Banden bei 490 und 468 cm^{-1} und die starke Intensitätsverringering der $\delta(NH_2)$ -wagging-Schwingung (724 cm^{-1})²⁴⁰⁾. Die $\nu(CS)$ wird nach 792 cm^{-1} niederfrequent verschoben (Abb. 35, 36).

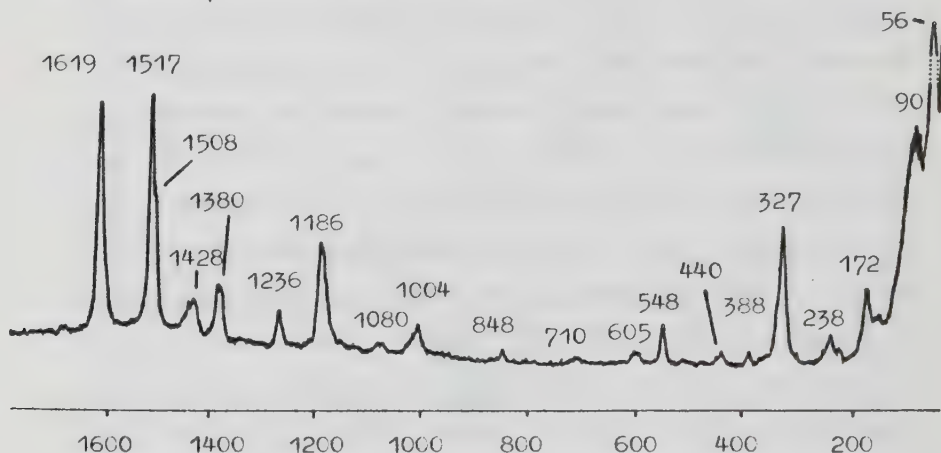
Diese Befunde deuten auf eine teilweise Koordination über Schwefel aber auch über Stickstoff hin. Die Banden um 470 und 490 cm^{-1} signalisieren vermutlich eine Hg-N-Bindung, wie sie in Lösung beobachtet werden kann¹¹⁰⁾²⁴¹⁾. Ein Hinweis für die Beteiligung des NH_2 -Endes der Hydrazido-Gruppe von Thiosemicarbazid an einer Quecksilberbindung kann der deutliche Intensitätsverlust der NH_2 -wagging-Schwingung der Hydrazido-Gruppe bei 724 cm^{-1} sein.

Im Raman-Spektrum des Festkörpers aus $C(HgOAc)_4$ kann eine Bande bei 388 cm^{-1} auf eine $\nu(HgN)$ hinweisen. So wird auch im strukturell aufgeklärten Komplex μ -D,L-Penicillaminato-bis[methylquecksilber(II)] eine mittelstarke Raman-Bande bei 432 cm^{-1} der $\nu(HgN)$ zugeschrieben²⁶⁾.

Generell bereitet die zweifelsfreie Zuordnung der Hg-N-Valenzschwingung allein aus ihrer Frequenzlage Schwierigkeiten, da sie innerhalb eines weiten Bereiches von etwa $400 - 700\text{ cm}^{-1}$ auftreten kann²⁴²⁾. In der Verbindung $KHg(NCO)_3$ wird die $\nu(HgN)$ sogar bei 338 cm^{-1} angegeben²⁴³⁾. Die $\nu_1(CHg_4)$ kann im Raman-Lösungsspektrum wegen des starken Untergrundes nicht mehr genau lokalisiert werden (evtl. als Schulter bei 132 cm^{-1}). Ebenso tritt beim Festkörper aus $C(HgOAc)_4$ eine breite, mittelstarke Raman-Bande auf, deren höherfrequente Flanke wenig aufgelöst erscheint (Abb. 37). Verantwortlich hierfür sind die starken Gerüstschwingungs-

banden von Thiosemicarbazid zwischen 90 und 160 cm^{-1} . Eine mittelstarke Bande bei 327 cm^{-1} (RE) wird Anteile der $\nu(\text{HgS})$ enthalten.

Abb. 37: Festkörper-Raman-Spektrum des Produktes aus $\text{C}(\text{HgOAc})_4$ und Thiosemicarbazid



Im NH-Valenzschwingungsbereich von Thiosemicarbazid finden wir drei charakteristische Banden im Raman-Effekt bei 3390 cm^{-1} (mittel): $\nu_{\text{as}}\text{N}^{\text{d}}\text{H}_2$ ($+$ $\nu_{\text{as}}\text{N}^{\text{a}}\text{H}_2$), 3260 cm^{-1} (stark): $\nu_{\text{as}}\text{N}^{\text{a}}\text{H}_2$ ($+$ $\nu_{\text{as}}\text{N}^{\text{d}}\text{H}_2$) und 3180 cm^{-1} (sehr stark): $\nu_{\text{s}}\text{N}^{\text{d}}\text{H}_2$ ($\text{N}^{\text{a}}\text{H}_2$ = Hydrazidogruppe, $\text{N}^{\text{d}}\text{H}_2$ = Amidogruppe). Im Festkörper aus $\text{C}(\text{HgOAc})_4$ tauchen diese Schwingungen geringfügig verschoben wieder auf, nämlich ein Dublett bei 3402 und 3380 cm^{-1} und zwei weitere Banden bei 3284 und 3165 cm^{-1} . Sie haben alle etwa die gleiche Intensität (RE).

2.2.3.4.3. Potentiometrische Titrationen am System

$C(HgCl)_4$ /Thiosemicarbazid

Bei Titration eines $4 \times 10^{-4} M$ Reaktionsansatzes in 50 ml H_2O (Molverhältnis $C(HgCl)_4$ /Thiosemicarbazid = 1:4) mit 0,1 M NaOH findet man zwei schwach ausgeprägte Wendepunkte bei pH 5,1 und 7,7. Die zugehörigen Äquivalenzpunkte liegen bei pH 4,4, pH 6,8 und pH 8,6 (Ablesegenauigkeit: 0,1 pH-Einheiten). Die Titration einer salzsauren Thiosemicarbazid-Lösung gegen NaOH ergibt erwartungsgemäß keine doppelte S-Kurve.

Postuliert man, daß jeweils ein Thiosemicarbazid-Molekül ein Proton abspaltet, so entspricht der erste Wendepunkt etwa einem Viertel und der zweite Wendepunkt etwa drei Vierteln der Molmenge des eingesetzten Thiosemicarbazids. Es bleibt zu klären, woher die Protonen bei der Umsetzung von $C(HgCl)_4$ mit Thiosemicarbazid stammen. Der pH-Wert einer $4 \times 10^{-4} M$ Komplexlösung beträgt 3,9!

Die Wendepunkte könnten von unterschiedlich koordiniertem Thiosemicarbazid an $C(HgCl)_4$ herrühren.

2.3. Umsetzungen von Tetraquecksilbermethanen mit Fluorid und Monothiomolybdat

2.3.1. Darstellung von Tetrakis(fluoroquecksilber)methan

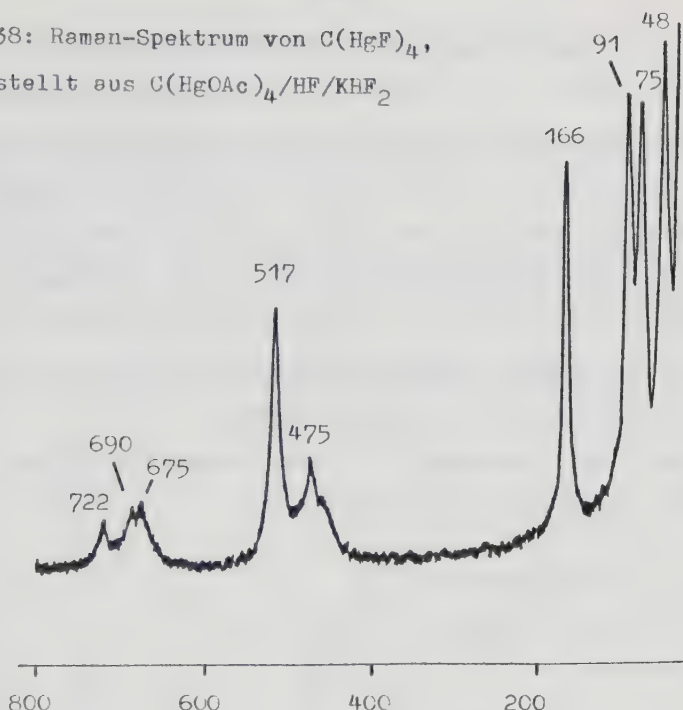
Ist die Darstellung der Tetrakis(halogenoquecksilber)methane $C(HgX)_4$ ($X = Cl, Br, I$) aus Hofmann-Base oder Tetrakis-(acetoxyquecksilber)methan durch doppelte Umsetzung mit den entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren bzw. den Alkalihalogeniden ohne präparative Probleme möglich, so macht die Fluor-Verbindung hier eine Ausnahme. Sie wurde zwar schon früher erhalten, konnte aber nicht reproduzierbar dargestellt werden ⁹⁹⁾.

Zwei Hauptprobleme treten bei der Synthese von $C(HgF)_4$ auf:

- 1) Im Vergleich zu den übrigen Halogenen besitzt Fluorid die geringste Affinität gegenüber Quecksilber.
- 2) Bei der Aufarbeitung dieser Verbindung muß auf die leichte hydrolytische Spaltbarkeit der Hg-F-Bindung durch ähnlich starke Donoren (Wasser, Alkohole) gesichtet werden.
- 3) Die getrocknete Substanz ist äußerst licht- und hydrolyseempfindlich und muß im Exsikkator unter N_2 -Atmosphäre über P_2O_5 im Dunkeln aufbewahrt werden.

Eine erfolgreiche und gut reproduzierbare Darstellungsmethode geht von $C(HgOAc)_4$ aus. Die Acetoxy-Verbindung wird in Essigsäure gelöst und mit dem dreifachen Volumen 40% HF und dem Zusatz einer Spatelspitze KHF_2 unter leichtem Erwärmen zur Reaktion gebracht. Die Menge des eingesetzten Hydrogenfluorids hat dabei keinen Einfluß auf Güte oder Ausbeute des Produktes. Vorteilhaft ist die homogene Reaktionsführung. Erst das sich bildende $C(HgF)_4$ fällt als weißer Nie-

Abb. 38: Raman-Spektrum von $\text{C}(\text{HgF})_4$,
dargestellt aus $\text{C}(\text{HgOAc})_4/\text{HF}/\text{KHF}_2$



derschlag aus. Die analytischen Daten und die Raman- und IR-Spektren zeigen ein völlig acetatfreies Produkt. Anhaftendes HF oder HF_2^- (Ausbildung von F-H-Brücken) kann IR-spektrometrisch weitgehend ausgeschlossen werden.

Das Acetat-Ion unterstreicht hier seine geringe Nucleophilie gegenüber Quecksilber und vermag mit dem Fluorid-Ion nicht zu konkurrieren.

Zum gleichen Erfolg kommt man bei heterogener Reaktionsführung ohne vorherigen Zusatz von Essigsäure.

In Analogie zur Darstellung der Tetrakis(halogenoquecksilber)-methane $\text{C}(\text{HgX})_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) aus Hofmann-Base bzw. regenerierter Hofmann-Base und den entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren⁹⁵⁾, sollte auch $\text{C}(\text{HgF})_4$ durch direkte Einwirkung

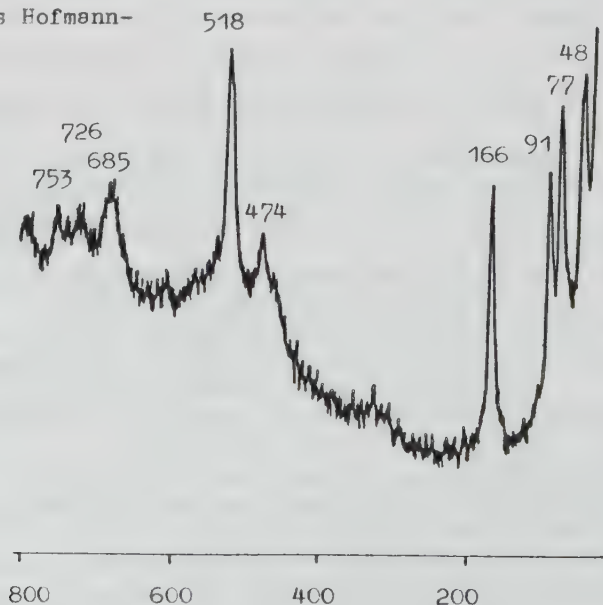
von 40 % HF aus Hofmann-Base darstellbar sein.

Dabei bewirkt aber die geringe Dissoziation der Flußsäure ein nur langsames Aufbrechen des Polymerkörpers der Ausgangsverbindung. Nur nach mehrtägiger Umsetzung bei 30°C entsteht ein einheitliches weißes Produkt, das in den analytischen und spektrometrischen Daten der Substanz aus $C(HgOAc)_4$ entspricht ²⁴⁴). Diese Verbindung zeigt im Laserstrahl eine höhere Empfindlichkeit und kann nur noch mit Kr^+ -Laser unzersetzt vermessen werden.

Spezielle Untersuchungen zur Hydrolyseempfindlichkeit von $C(HgF)_4$ wären sicher aufschlußreich.

Abb. 39: Raman-Spektrum

von $C(HgF)_4$ aus Hofmann-Base und HF

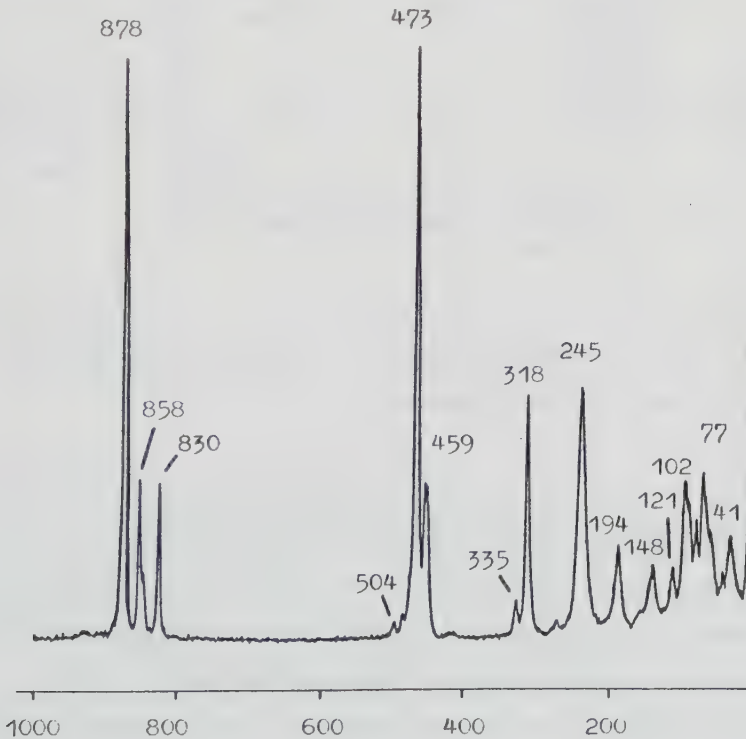


2.3.2. Präparative und spektrometrische Studien am
System $\text{C}(\text{HgX})_4/\text{K}_2\text{MoO}_3\text{S}$

2.3.2.1. Darstellung und spektrometrische Charakterisierung
von $\text{K}_2\text{MoO}_3\text{S}$

Die Synthese von reinem $\text{K}_2\text{MoO}_3\text{S}$ gelang nach einer neuen Vorschrift ²⁴⁵⁾. Das analoge Na-Salz ist schon länger bekannt ²⁴⁶⁾.

Abb. 40: Festkörper-Raman-Spektrum von $\text{K}_2\text{MoO}_3\text{S}$



Tab. 25: Raman-Spektren von K_2MoO_3S als Festkörper und in H_2O -Lösungen

Festkörper		Lösungen ^{a)}			
Lit. (245)	eigene Ergebnisse	Lit. (247)	eigene Ergeb.	Depol. grad	Zuordnung (C_{3v})
882 st	878 st	900 st	898 st	0,1	$\nu_s(MoO_3) A_1$
860 m	858 m				
835 m	830 m	846 s	850 s	0,7	$\nu_a(MoO_3) E$
	473 st				
475 st	459 sm	472 m	468 mst	0,2	$\nu(MoS) A_1$
335 s	335 s	318 m	322 m	0,7	$\delta_s, \delta_a(MoO_3) A_1, E$
320 st	318 mst		296 m		
245 st	245 mst	237 s	242 s	0,7	$\nu(MoO_3) E$
	194 s, 148 s				
	121 s, 102 m				
	86 s, 77 m, 41 s				

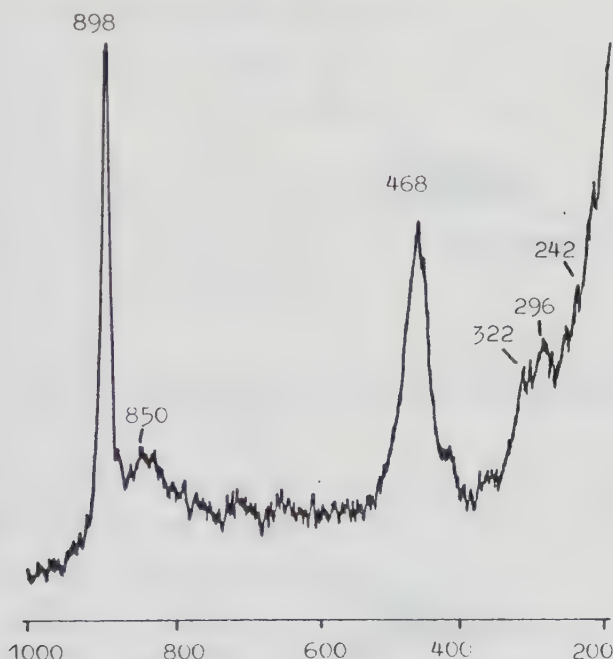
a) Zur Stabilisierung des MoO_3S^{2-} -Ions wurden die eigenen Messungen bei pH 9 durchgeführt.

2.3.2.2. Beobachtungen am System $C(HgX)_4/K_2MoO_3S$

Die Umsetzung von $C(HgX)_4$ ($X = OAc, Cl$) mit K_2MoC_3S als anorganischem Thio-Liganden in schwach alkalischer Lösung (pH 8 - 9) lieferte ausnahmslos CHg_4S_2 . Zwischenstufen, die eine C-Hg-S-Mo-Einheit enthalten, konnten spektrometrisch nicht nachgewiesen werden.

Eindrucksvoll kann der langsame Zerfall von K_2MoO_3S neben $C(HgX)_4$ im UV-Spektrum verfolgt werden (Abb. 42). Es gleicht völlig dem des reinen Thiomolybdates. Die langsame

Abb. 41: Raman-Lösungsspektrum einer Lösung von K_2MoO_3S in H_2O (pH 9)



Zersetzung (pH 9) des MoC_3S^{2-} -Anions kann am Verschwinden der Absorptions-Bande bei 288 nm beobachtet werden. Nach einer Stunde sind etwa 10 % des Monothiomolybdat's hydrolysiert. In neutralen Lösungen ist die Zersetzung drei- bis viermal so schnell. Die isosbestischen Punkte zeigen, daß nur zwei Spezies im Gleichgewicht vorliegen (MoC_3S^{2-}/MoO_4^{2-}). Daß die Verhältnisse in Wahrheit komplizierter sind, zeigen Arbeiten von MÜLLER et al. (248)249).

Diese UV-Messungen zeigen, daß aufgrund der außerordentlich hohen Hydrolyseempfindlichkeit des Monothiomolybdat-Anions

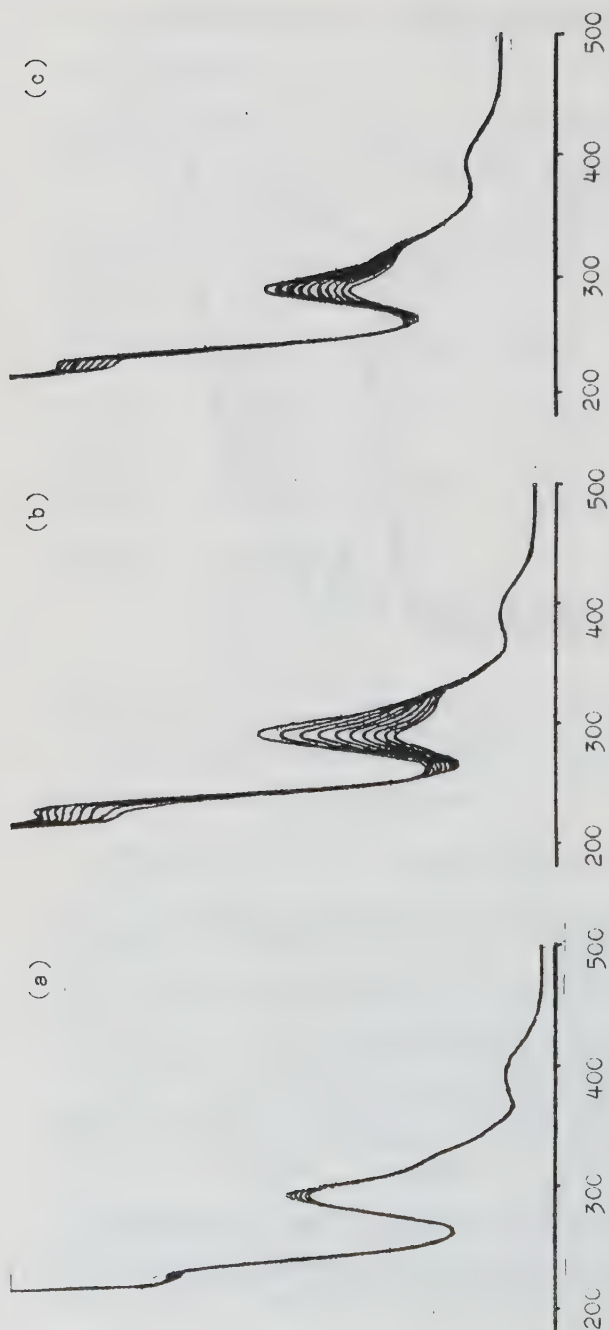


Abb. 42: UV-Spektren von K_2MoO_3S -Lösungen in H_2O (pH 9,0), Referenz H_2O , $d = 1,00$ cm, $\lambda = 500 - 200$ nm. (a) $2,5 \times 10^{-4} M$ K_2MoO_3S -Lösung. In (b) und (c) wird jeweils der Überstand (bzw. des Filtrats) nach Zugabe von $C(HgOAc)_4$ (b) bzw. $C(HgCl)_4$ (c) vermessen. Registrierbedingungen: (a) $E = -0,1$ bis $4,0$; 6 Zyklen; $\Delta t = 10$ min.; (b) $E = -0,1$ bis $3,0$; 10 Zyklen; $\Delta t = 15$ min. (c) $E = -0,1$ bis $1,0$; 10 Zyklen; $\Delta t = 15$ min.

die Darstellung der gewünschten Zielkomplexe nicht möglich ist.

In organischen Lösungsmitteln (Acetonitril, Ethanol) verläuft diese Zersetzung zwar langsam, dafür tritt aber auch keine Reaktion (etwa Bildung von CHg_4S_2) mit $\text{C}(\text{HgOAc})_4$ oder $\text{C}(\text{HgCl})_4$ ein.

Alle Reaktionsprodukte sind braun bis schwarz gefärbt und leicht photochemisch zersetzlich. Sie liefern auch bei geringer Laser-Leistung keine Raman-Spektren.

2.4. UVIS-Studien an schwefelsubstituierten Tetraquecksilbermethanen

Quecksilbermethane mit S-Donoren sollten Anlaß zu Charge-Transfer-Übergängen vom Liganden zum Metall geben ($\text{L} \rightarrow \text{M} - \text{CT}$). Die Theorie wurde bereits erörtert (1.3.2.3.).

In vielen Fällen kann allein das Auftreten oder Fehlen einer entsprechenden CT-Bande Aufschluß über das Vorhandensein einer Hg-S-Bindung geben. Weiterhin kann die Abhängigkeit der Komplexbildung von der Ligandenkonzentration Rückschlüsse auf die Stabilität und Bildungstendenz eines Komplexes liefern. Auch der Einfluß der Ionenstärke auf die Bildung dieser Systeme kann leicht studiert werden.

Im folgenden sollen anhand einiger typischer Beispiele an schwefelsubstituierten Tetraquecksilbermethanen diese Messungen erläutert und - soweit möglich - interpretiert werden.

Am Ende gibt eine tabellarische Übersicht Auskunft über charakteristische UV-Absorptionen der untersuchten Tetraquecksilbermethane.

2.4.1. Beobachtungen am System $C(HgX)_4/2$ -Mercaptoethylammoniumchlorid

2.4.1.1. pH-Studien am System $C(HgOAc)_4/2$ -Mercaptoethylammoniumchlorid

Der Komplex $C(HgSCH_2CH_2NH_3)_4^{4+} 4 Cl^-$ ist zwischen pH 2 und pH 6,5 gekennzeichnet durch eine starke UV-Bande bei 197 nm ($\epsilon = 75,0 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) mit einer Schulter bei 218 nm ($\epsilon = 45,0 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). In diesem pH-Bereich bleibt das UV-Spektrum unverändert. Offensichtlich ist der vierfach substituierte Komplex im sauren Milieu beständig, was auch andere Messungen (Potentiometrie) zeigen.

Im alkalischen Bereich wird die Lösung (10^{-5}M) schnell trübe und erlaubt keine auswertbaren Spektren.

Auch in anderen Komplexverbindungen des Mercaptoethylamins wurden $L \rightarrow M$ -CT-Übergänge beobachtet ²⁴⁷).

2.4.1.2. Abhängigkeit der Komplexzusammensetzung von der Komplexkonzentration im System $C(HgCl)_4/2$ -Mercaptoethylammoniumchlorid

Untersucht wurden Komplexkonzentrationen zwischen $4 \times 10^{-3}\text{M}$ und $4 \times 10^{-5}\text{M}$. Durch Zusatz von $NaClO_4$ wurde die Gesamtionen-

Tab. 26: Bestimmung des Extinktionskoeffizienten unterschiedlich konzentrierter Lösungen von $C(HgCl)_4/2$ -mea.HCl

Komplekonz. (M)	Schichtdicke d (cm)	ϵ ($\lambda = 218 \text{ nm}$) ($10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
$4,0 \times 10^{-5}$	1,00	47,0
$8,0 \times 10^{-5}$	0,50	43,0
$4,0 \times 10^{-4}$	0,10	49,0
$8,0 \times 10^{-4}$	0,05	48,0
$4,0 \times 10^{-3}$	0,01	46,0

stärke konstant gehalten ($10^{-2}M$). Die Extinktionen wurden bei 218 nm und Schichtdicken zwischen 1 cm und 0,01 cm verfolgt.

Ergebnis: Im Löslichkeitsbereich des Komplexes aus $C(HgCl)_4$ und 2-Mercaptoethylammoniumchlorid ist keine Dissoziation feststellbar ($\epsilon = \text{const.}$).

2.4.1.3. Abhängigkeit der Komplexkonzentration vom Ligandenüberschuß im System $C(HgCl)_4$ /2-Mercaptoethylammoniumchlorid

Das Verhalten der Komplexbildung zwischen $C(HgCl)_4$ und 2-Mercaptoethylammoniumchlorid kann nur bei einem Überschuß des Thio-Liganden untersucht werden. Beim Molverhältnis Ligand: $C(HgCl)_4 < 4:1$ fällt ein schwerlöslicher Bodenkörper aus. Eine Auswertung nach der Methode von JOB²⁵¹⁾ bietet sich daher nicht an.

Tab. 27: Beziehung zwischen Komplexkonzentration und Extinktion bei konstanter Gesamtkonzentration im System $C(HgCl)_4$ /2-Mercaptoethylammoniumchlorid

relative Komplexkonzentration	relative Extinktion ($\lambda = 218 \text{ nm}$) ($\lambda = 197 \text{ nm}$)	
4,0	1,00	1,98
3,5	0,82	1,56
2,5	0,52	1,06
1,5	0,38	0,70
1,0	0,32	0,62
0,5	0,22	0,48
0	0,10	0,18

Stammlösung für diese Versuche war eine $2 \times 10^{-5} \text{M}$ Komplexlösung im Molverhältnis $\text{C}(\text{HgCl})_4$:Ligand = 1:4. Ihre Konzentration wurde für die einzelnen Messungen schrittweise bis null reduziert und jeweils mit einer Lösung des Liganden auf eine Gesamtkonzentration von $2 \times 10^{-5} \text{M}$ eingestellt. Die Extinktion wurde bei 218 und 197 nm verfolgt.

Aus den Messungen geht hervor, daß es sich bei den Absorptionen bei 197 und 218 nm um Elektronenübergänge innerhalb des Komplexes handelt.

2.4.2. Beobachtungen am System $\text{C}(\text{HgX})_4$ /Thiosalicylsäure

Da die Löslichkeit dieser Komplexe in Wasser und Ethanol gering ist, wurden sie bei erhöhter Temperatur vermessen. Interessiert hat die Messung in Ethanol, da hier überschüssiges Reagens leicht löslich ist.

Zeitlich unveränderte UV-Spektren zeigen, daß Thiosalicylsäure und ihre Komplexe mit $\text{C}(\text{HgCl})_4$ und $\text{C}(\text{HgOAc})_4$ bei Temperaturen um 70°C stabil sind. Es fällt auf, daß alle Thiosalicylsäure-Banden (ca. 220 und 248 nm) in den Komplexen nahezu lagekonstant auftreten, aber um einen Faktor zwei bis drei schwächer sind. Vermutlich wird durch die Quecksilberkoordination des Schwefels der $\pi-\pi^*$ -Übergang des Aromaten gestört. Möglicherweise ist der Verlust der intramolekularen H-Brücke der freien Thiosalicylsäure bei Komplexbildung für diese Erscheinung mitverantwortlich. Für diese Annahme spricht die Beobachtung, daß die Thiosalicylsäure-Banden im sauren eine höhere Intensität haben als in alkalischer Lösung.

Ob die Bande bei 216 nm als CT-Bande angesprochen werden

kann, läßt sich nicht entscheiden, da Thioälsilylsäure in diesem Bereich selbst absorbiert.

2.4.3. pH-Abhängigkeit der Komplexbildung von $C(HgCl)_4$ und Cystein

Zwischen pH 3 und pH 7 haben $C(HgCl)_4$ /Cystein-Komplexe Banden bei 198 nm und 225 nm im UV-Spektrum. In stark sauren Lösungen verbreitern sie sich, die 198 nm-Bande verschwindet und die 225 nm-Bande erscheint verschoben bei 215 nm als Schulter. Eventuell werden diese unübersichtlichen Verhältnisse durch Protonierung der Carboxylgruppe hervorgerufen. In basischen Lösungen bildet sich ein isosbestischer Punkt ($\lambda = 252$ nm, $\epsilon = 30 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Dabei flacht die 225 nm-Bande bei pH 9,7 innerhalb von 30 min. so stark ab, daß sich bei 252 nm ein Wendepunkt ausbildet.

Offensichtlich gehen im $C(HgCl)_4$ /Cystein-Komplex in stark sauren und alkalischen Lösungen Strukturveränderungen vor sich, die allein aus den UV-Spektren nicht gedeutet werden können.

2.4.4. Das System $C(HgCl)_4$ /Thioacetamid

Im Abschnitt 2.2.3.2. wurde bereits festgestellt, daß die Tendenz zur Bildung von Thioacetamid-Komplexen mit Tetramercurimethanen äußerst gering ist. Dieser Befund wird UV-spektrometrisch bestätigt.

Bei pH 8 verändert sich das UV-Spektrum einer Thioacetamid-Lösung bei Zugabe von $C(HgCl)_4$ nicht. Es tritt keine Reaktion ein. Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit des Thioacetamids kann nicht in saurem Medium gearbeitet werden.

Verschiedene Thioamid-Systeme sind in der Literatur beschrieben (253-255).

2.4.5. Abhängigkeit der Gleichgewichtslage von der Komplexkonzentration im System $C(HgCl)_4/Na_2S_2O_3$

Ein Komplex von $C(HgCl)_4$ mit dem anionischen Thiosulfat-Liganden hat eine charakteristische Absorption bei 212 nm. Untersucht wurde die Komplexzusammensetzung bei verschiedenen Komplexkonzentrationen und konstanter Ionenstärke ($10^{-2}M$, $NaClO_4$). Die Komplexkonzentration konnte zwischen 10^{-5} und $10^{-3}M$ variiert werden (Schichtdicken 1 cm bis 0,01 cm). Bei 212 nm beträgt der gemittelte Extinktionskoeffizient $\epsilon = (8,0 \pm 0,5) \times 10^4 M^{-1}cm^{-1}$.

Der Komplex $C(HgS_2O_3)_4^{4-}$ liegt auch in großer Verdünnung ($10^{-5}M$) undissoziiert vor (252).

Tab. 28: UV-Daten der S-Donorkomplexe mit Tetraquecksilbermethenen a)

Substanz	λ (nm)	ϵ ($10^3 M^{-1} cm^{-1}$)	λ (nm)	ϵ ($10^3 M^{-1} cm^{-1}$)	Medium/ Referenz	Bemerkungen
$C(HgSCH_3)_4$	206	ca. 4,0			MeCH/MeCH	ca. $10^{-5} M$ in MeCH
$C(HgCl)_4$ /Thioglycerin	202		225	sh	H_2O/H_2O	$10^{-4} M$, filtriert
$C(HgCl)_4$ /Thioglycolsäure	202	sh	232	28,0	H_2O/H_2O	pH 9,0
$C(HgCl)_4$ /2-Mercaptoethyl- ammoniumchlorid	197	75,0	218	45,0	H_2O /Reagens- lösung	
$C(HgCl)_4$ /Cystein	198	70,0	225	sh	H_2O/H_2O	ebenso $C(HgCac)_4$ /cys
$C(HgCl)_4$ /Thiosalicylsäure	215	7,3	250	sh	EtCH/EtCH	
			305	1,0		
$C(HgCac)_4$ /Thiosalicylsäure	216	16,0	248	8,0	EtCH/EtCH	nach 1 Std. bei $55^\circ C$
			305	3,2		
$C(HgCac)_4$ /Thiosalicylsäure	216	15,0	236	10,5	EtCH/EtCH	HCl-Zusatz.
			312	4,5		
$C(HgCl)_4$ /Thioharnstoff	235	ca. 100			H_2O/H_2O	pH 8,5; Molv. 1:4,4
$C(HgCl)_4/Na_2S_2O_3$	212	80			H_2O/H_2O	in $10^{-2} M NaClO_4$

a) Bei Komplexen von $C(HgX)_4$ mit 2-Mercaptoethanol, Thiosemicarbazid und Methionin wurden keine UV-Banden beobachtet.

3. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die Umsetzungsprodukte von Tetrakis-(acetoxyquecksilber)methan $C(HgOAc)_4$, bzw. Tetrakis(chloro-quecksilber)methan $C(HgCl)_4$, mit Schwefel-Donor-Molekülen analytisch, spektrometrisch (Raman-, IR- und UV-Spektrometrie) und physikalisch-chemisch (Potentiometrie, Leitfähigkeitsmessung) untersucht.

Debei gelang die Darstellung wasserlöslicher Verbindungen aus Tetramercurimethan-Derivaten mit den Thio-Liganden 2-Mercaptoethylammoniumchlorid, Thioglycolsäure, Cystein, Thioharnstoff und Thiosemicarbazid.

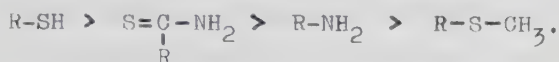
Während bei den Mercapto-Verbindungen (2-Mercaptoethanol, 1-Thioglycerin, Thioessigsäure, Thiosalicylsäure) eine Vierfachsubstitution am CH_2 -Tetraeder gelingt, verhindert der Aufbau kationischer Komplexe mit Thioharnstoff bzw. Thiosemicarbazid die Darstellung vollständig substituierter Tetraquecksilbermethan-Komplexe. Neben der üblichen Schwefel-Koordination deuten Raman-Spektren von Lösungen insbesondere beim Thiosemicarbazid-Komplex auf kovalente Quecksilber-Stickstoff-Bindungen hin.

Die vierfach substituierten Tetraquecksilbermethan-Komplexe zeigen übereinstimmend die $\nu(HgS)$ zwischen 320 und 350 cm^{-1} (A_1), die totalsymmetrische $\nu_1(CH_2)$ (A_1) zwischen 129 und 139 cm^{-1} und eine Charge-Transfer-Bande im UV-Spektrum zwischen 197 und 216 nm . Die $\nu_3(CH_2)$ (T_2) ist sehr breit und wenig differenziert ($600 - 750\text{ cm}^{-1}$). Sie wird von der $\nu(CS)$ bei 700 cm^{-1} überlagert.

Eine Koordination von Methionin über den Schwefel der Thio-

ether-Gruppe wurde nicht beobachtet. Dagegen vermag Arginin einen Teil der Hg-O-Bindungen in $C(HgOAc)_4$ mit seiner basischen Aminofunktion aufzubrechen.

Zusammenfassend läßt sich folgende Reaktivitätsreihe gegenüber Quecksilber in Tetramercurimethanen aufstellen:



Auf intramolekulare Wechselwirkungen zwischen Quecksilber-Atomen und Sauerstoff-Atomen der Carboxylgruppen von Thio-glycolsäure, Thiosalicylsäure, Cystein und der C-C-Gruppe von Thioessigsäure kann aufgrund spektrometrischer Daten (z. B. Erniedrigung der $\nu(CO)$) und struktureller Überlegungen geschlossen werden.

Vierfach substituierte Tetraquecksilbermethane sind nur dann gut wasserlöslich, wenn sie als kationischer Komplex (z. B. $C(HgSCH_2CH_2NH_3)_4^{4+} 4 Cl^-$) oder anionischer Komplex (z. B. $4 Na^+ C(HgSCH_2COO)_4^{4-}$) vorliegen. Ihre reversible Auflösung bzw. Ausfällbarkeit bei pH-Änderung zeigen, daß Protolysereaktionen nur an den entsprechenden endständigen funktionellen Gruppen stattfinden. Die ungeladenen Komplexe sind jeweils schwer löslich (H_2O und organische Solventien). Eine geringe Reaktionsbereitschaft zeigt $C(HgCl)_4$ gegenüber schwachen S-Donor-Molekülen (geringe Nucleophilie), wie Thioacetamid und Thioessigsäure. Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit dieser Ligandenmoleküle müssen Reaktionsbedingungen eingehalten werden, bei denen eine vollständige Umsetzung nur noch von $C(HgOAc)_4$ mit Thioessigsäure gelingt. Thioacetamid ist bereits so instabil, daß nur noch das bekannte CH_4S_2 resultiert.

Thio-Liganden mit einer potentiellen C-S-Doppelbindung, wie Thioharnstoff und Thiosemicarbazid, reagieren mit $C(HgOAc)_4$ und $C(HgCl)_4$ weniger bereitwillig als dies bei organischen Mercapto-Verbindungen R-SH beobachtet wird. Die koordinierten Liganden sind hier vorzugsweise über Schwefel unter Schwächung der C-S-Doppelbindung (Erniedrigung der $\nu(CS)$) an Quecksilber gebunden und bilden kationische Komplexe (Leitfähigkeitsmessungen, pH-Bestimmung). Thiosemicarbazid-Komplexe stabilisieren sich offensichtlich unter Abspaltung eines Protons.

Die meisten dargestellten Verbindungen - nicht alle lösen sich ausreichend in Wasser oder geeigneten organischen Solventien - haben im UV-Spektrum eine Bande hoher Intensität bei 207 ± 10 nm, die einem Charge-Transfer-Übergang vom Liganden zum Metall zugeordnet werden kann ($L \rightarrow M-CT$ -Übergang). Quecksilber betätigt sich hier als π -Akzeptor.

Besonderes Augenmerk wurde auf die reproduzierbare Darstellung von Tetrakis(fluoroquecksilber)methan gelegt. Die Synthese geht von Hofmann-Base bzw. $C(HgOAc)_4$ und Flußsäure aus.

Weiterhin wurde das System $C(HgX)_4/K_2MoO_3S$ untersucht. So enthielten die Umsetzungsprodukte von K_2MoO_3S mit Teträquecksilbermethanen kein intaktes Monothiomolybdat mehr. Es wurde UV-spektrometrisch beobachtet, daß der Zerfall des Monothiomolybdat-Anions auch in schwach alkalischer Lösung wesentlich schneller vor sich geht als eine Anheftung an Quecksilber.

Ausgehend von den löslichen Tetramercurimethan-S-Donor-Komplexen lassen sich weitere interessante Reaktionen ausführen.

So könnte die unterschiedliche Affinität einzelner Thio-Liganden gegenüber Quecksilber durch Beobachtung ihrer gegenseitigen Substituierbarkeit zur Aufstellung einer wohldefinierten Reaktivitätsreihe führen.

Die relativ leichte Oxidierbarkeit der meisten Thio-Liganden könnte zur Darstellung von Sulfenato- und Sulfinato-Komplexen ausgenützt werden.

Auch die Methylengruppe im Thioglycolsäure-Komplex ist oxidierbar, wie es schon an einem Cr(III)-Komplex von anderen Autoren gezeigt werden konnte ²⁵⁶). Hier könnte an einer weiteren Modellverbindung die enzymatische Oxidation eines Aldehyds zur Carbonsäure nachvollzogen werden ²⁵⁶).

Weiterhin sollte es möglich sein, aus dem Cystein-Komplex durch Decarboxylierung den entsprechenden Mercaptoethylamin-Komplex zu synthetisieren. Die acetylierte Verbindung könnte ähnlich wie Acetyl-Coenzym-A als Acetatüberträger fungieren.

Da bekannt ist, daß CH_3Hg -Verbindungen gegenüber Thio-Liganden nach einem $\text{S}_\text{N}2$ -Mechanismus reagieren, wäre eine Klärung des Reaktionsmechanismus bei Bis-, Tris- und Tetraquecksilbermethanen aufschlußreich.

In dieser Arbeit wird wegen der Verwendung einiger bio-relevanter Liganden und ihren Reaktionen gegenüber Quecksilbermethanen das große Feld der bioanorganischen Chemie berührt. Daher möchte ich zum Schluß auf die Möglichkeiten der Raman-Spektrometrie zur Klärung komplizierterer Systeme

kurz hinweisen.

Das Studium biochemischer Fragestellungen erfordert Methoden, die eine Beobachtung von Molekülen unter physiologischen Bedingungen erlauben und die "Lebensabläufe" nicht störend beeinflussen. Als Meßverfahren bewähren sich die NMR- (257-259) und die Raman-Spektrometrie (260). So konnte das dynamische Verhalten einiger Proteine und Nucleinsäure-Bausteine (Nucleoside, Nucleotide) raman-spektrometrisch untersucht werden (261-265). Auch der Resonanz-Raman-Effekt hat Eingang in die Biochemie gefunden (266-268).

4. Experimenteller Teil

4.1. Darstellung der Ausgangsverbindungen

4.1.1. Hofmann-Base 31)90)153)

In einem 2 l -Dreibalskolben mit Rührer und Rückflußkühler werden 60,0 g (1,07 mol) KOH in 600 ml Ethanol in der Wärme gelöst und anschließend portionsweise 300 g (1,38 mol) pulverisiertes gelbes HgO zugegeben. Dieser Ansatz wird im verdünnten Abzug 5 Tage bei leichtem Sieden gehalten. Das schmutzig rotbraune Produkt, das fein verteiltes Quecksilber enthält, wird in einer Porzellanfritte abgetrennt.

Das Rohprodukt wird - ohne Trocknung - zunächst mit 100 ml H₂O gewaschen, dann mit 100 ml 2 M NaOH und daraufhin mit 100 ml 2 M HNO₃ umgesetzt. Dieser Vorgang wird wiederholt, wobei jeweils auf gute Durchmischung der Komponenten geachtet werden muß. Beim letzten Schritt vor der Isolierung der Hofmann-Base wird das weiße Hofmann-Nitrat mit 100 ml 2 M NaOH versetzt. Es entsteht daraus praktisch quantitativ die hellgelbe Hofmann-Base, die nach dem Filtrieren an der Luft getrocknet wird.

Scherf getrocknete, wasserarme Präparate explodieren schon bei leichter mechanischer Beanspruchung, z. B. beim Verreiben im Porzellanmörser.

Ausbeute: 110 g $\pm$ 35,3 % (bez. HgO)

Analyse: 89,2 % Hg

4.1.2. Tetrakis(acetoxyquecksilber)methan 31)96)

12 g feuchte oder lufttrockene Hofmann-Base werden in der Wärme in 120 ml 2 M Essigsäure weitgehend gelöst. Man läßt

3 h bei 70 °C reagieren und filtriert. Nach einigen Tagen (Kühlschrank) scheidet sich weißes, kristallines Tetrakis-(acetoxymquecksilber)methan ab. Durch Einengen des Filtrates und Zugabe von MeOH oder EtOH läßt sich die Ausbeute steigern
Eigenschaften: $C(HgOAc)_4$ ist schwerlöslich in H_2O , DMSO, N,N-Dimethylformamid und anderen organischen Solventien, mäßig löslich in Carbonsäuren.

Ausbeute: 8,5 g (7,8 mmol) Δ 58 % (bez. auf Hg-Gehalt der Hofmann-Base)

4.1.3. Tetrakis(chloroquecksilber)methan ⁹⁵⁾⁹⁹⁾²⁴⁴⁾

21,0 g (19,3 mmol) $C(HgOAc)_4$ werden in 100 ml 2 M Essigsäure bei 60 - 70 °C gelöst. Nach Zugabe von 0,704 g NaCl (12,05 mmol) in 10 ml H_2O fällt in hoher Ausbeute $C(HgCl)_4$ aus.

Ausbeute: 18,4 g (19,0 mmol) Δ 98,0 %

Eine andere Darstellungsweise geht von Hofmann-Base aus.

Durch Einwirkung von 2 M HCl auf 10,0 g Hofmann-Base bei RT gewinnt man reines $C(HgCl)_4$.

Ausbeute: 10,3 g (10,8 mmol) Δ 96,5 %

4.2. Darstellung vierfach substituierter Tetraquecksilbermethane mit S-Donor-Molekülen

4.2.1. $C(HgSCH_3)_4$ ¹⁰²⁾

a) 206 mg (0,190 mmol) $C(HgOAc)_4$ werden in 100 ml 2 M Essigsäure gelöst. Eine Vorlage aus 200 ml 2 M Essigsäure wird mit Methanthiol gesättigt. Bei Zugabe der $C(HgOAc)_4$ -Lösung tritt schnell eine Trübung auf und nach kurzer Zeit fällt ein weißer, flockiger Niederschlag aus. Nach einem Tag wird

filtriert und über $\text{KOH/P}_4\text{O}_{10}$ getrocknet.

b) 100 mg (0,02 mmol) $\text{C}(\text{HgOAc})_4$ werden in 5 ml 2 M $\text{H}(\text{Ac})$ gelöst. 30 sec. werden 5 Blasen/sec. Methanthiol eingeleitet. Weitere Aufarbeitung wie bei a).

Diese Verbindungen zeigen keine merkliche Löslichkeit in DMSO. Die Löslichkeit in Methanol beträgt ca. 10^{-5}M .

Eigenschaften: Polykristallines weißes Pulver, licht- und luftbeständig, schwerlöslich in allen Solventien; ab 130°C langsame Zersetzung.

Ausbeute: a) 130 mg (0,130 mmol) Δ 68,2 %

b) 83 mg (0,083 mmol) Δ 90,0 %

Analyse: ber.: 5,99 % C 1,21 % H 80,01 % Hg

gef.: 6,19 % C 1,20 % H 79,8 % Hg

Einleiten von Methanthiol in eine $\text{C}(\text{HgCl})_4$ -DMSO-Lösung führt nicht zu $\text{C}(\text{HgSCH}_3)_4$, auch nicht in Gegenwart von Base.

4.2.2. $\text{C}(\text{HgSCH}_2\text{CH}_2\text{CH})_4$

200 mg (0,184 mmol) $\text{C}(\text{HgOAc})_4$ werden in 5 ml heißer 2 M Essigsäure weitgehend gelöst. Das Filtrat gibt man innerhalb 1 min. zu einer Vorlage aus 70 μl (0,75 mmol) 2-Mercaptoethanol in 10 ml H_2O . Sofort fällt ein weißer Nd., der mit Aceton gewaschen und über P_4O_{10} getrocknet wird.

Eigenschaften: Weißes Pulver, mäßig löslich in DMSO, Smp. $126-128^\circ\text{C}$.

Ausbeute: 158 mg (0,141 mmol) Δ 76,5 %

Analyse: ber.: 9,63 % C 1,80 % H 11,42 % S 71,46 % Hg

gef.: 9,65 % C 1,69 % H 11,1 % S 70,6 % Hg

4.2.3. $C(HgSCH_2CHOHCH_2OH)_4$

150 mg (0,138 mmol) $C(HgOAc)_4$ werden in 20 ml 2 M Essigsäure (60°C) gelöst und mit 100 μ l (1,15 mmol) 1-Thioglycerin in 5 ml H_2O umgesetzt. Beim Abkühlen fällt aus der klaren bis milchig trüben Lösung ein zusammenklumpender Niederschlag aus. Zugabe von Aceton oder THF führt zu besseren Ausbeuten. Eigenschaften: Eierschalefarbiges Pulver, in H_2O unlöslich, in DMSO mäßig löslich.

Ausbeute: 133 mg (0,107 mmol) $\triangle$ 77,7 %

Analyse: ber.: 12,52 % C 2,59 % H 10,29 % S 64,34 % Hg
 gef.: 13,07 % C 2,41 % H 10,3 % S 64,2 % Hg

4.2.4. $C(HgSCH_2COOH)_4$

a) 100 mg (0,092 mmol) $C(HgOAc)_4$ werden in 5 ml 2 M Essigsäure in der Wärme gelöst und mit 30 μ l (0,43 mmol) Thioglycolsäure in 10 ml Methanol tropfenweise unter Rühren versetzt (40°C). Die zunächst milchige Lösung wird allmählich klar. Erst beim Abkühlen fällt ein weißer Nd. aus. Es empfiehlt sich gründliches Waschen mit MeOH, um anhaftende Thioglycolsäure restlos zu entfernen. Trocknen über $P_{4O_{10}}$.

b) 105 mg (0,097 mmol) $C(HgOAc)_4$ werden in 5 ml Methanol/Aceton (1:1) suspendiert. Man löst 280 μ l Thioglycolsäure in 28 ml Methanol/Aceton (1:1) und gibt davon ein Aliquot (2,80 ml = 0,403 mmol) tropfenweise zum Reaktionsansatz. Zur vollständigen Umsetzung muß im H_2O -Bad bei 40 - 50°C unter Rückfluß 6 h gerührt werden. Waschen mit MeOH und Trocknen i. V. über $P_{4O_{10}}$ bei 50°C.

Eigenschaften: Weißes Pulver, gut löslich in wässriger alkalischer Lösung, schwer löslich in organischen Solventien.
Smp.: 114-116°C, ab 130°C Zersetzung.

Löslichkeitsverhalten: Die Darstellung einer 10^{-3} M Lösung in H_2O gelingt auch bei Erwärmung nicht (pH-Wert 4,0).
Bei langsamer Zugabe 10^{-2} M NaOH geht die Verbindung in Lösung.
Nach Zugabe von 2 M HNO_3 fällt der Neutralkomplex wieder aus. Dieser Vorgang ist reversibel.

Ausbeute: 100 mg (0,085 mmol) $\triangleq$ 88,1 %

Analyse: ber.: 9,17 % C 1,03 % H 10,88 % S 68,07 % Hg
gef.: 9,31 % C 1,11 % H 10,7 % S 68,2 % Hg

4.2.5. $C(HgSC_6H_4COOH)_4$

50 mg (0,046 mmol) $C(HgOAc)_4$ werden in 20 ml 2 M Essigsäure gelöst (60°C). In der Wärme (40°C) werden 38,0 mg (0,25 mmol) feste Thiosalicylsäure zugegeben. Nach 1 h werden 50 ml EtOH zugefügt, um überschüssiges Reagens zu lösen. Nach weiteren 2 h wird der schwach gelbe Nd. filtriert und über $CaCl_2$ getrocknet.

Diese Umsetzung gelingt auch in Ethanol bei 40°C und einer Reaktionszeit von 3-4 h.

Eigenschaften: Eierschalefarbiges Pulver, mäßig löslich in DNSC und in alkalischer wässriger Lösung. Smp.: 188-193°C.

Ausbeute: 44 mg (0,031 mmol) $\triangleq$ 67,4 %

Analyse: ber.: 24,41 % C 1,41 % H 8,99 % S 56,22 % Hg
gef.: 23,12 % C 1,19 % H 8,0 % S 56,6 % Hg

4.2.6. $\text{C}(\text{HgSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_4^{4+} 4 \text{ Cl}^-$

a) Aus einer $2 \times 10^{-2} \text{ M}$ Komplexlösung aus 38,2 mg (0,040 mmol) $\text{C}(\text{HgCl})_4$ und 18,2 mg (0,160 mmol) 2-Mercaptoethylammoniumchlorid in 2 ml H_2O fällt nach teilweisem H_2O -Entzug (Eksikkator, CaCl_2 oder P_4O_{10}) ein flockiger, weißer Nd. aus, der nach Waschen mit wenig Aceton und schnellem Trocknen über P_4O_{10} gelb wird.

b) 155 mg (0,143 mmol) $\text{C}(\text{HgOAc})_4$ werden in 5 ml H_2O mit 71,0 mg (0,625 mmol) 2-Mercaptoethylammoniumchlorid umgesetzt. Es entsteht eine hellgelbe Lösung, aus der nach Zugabe von 2 ml Aceton oder Methanol ein Niederschlag ausfällt, der sofort abfiltriert wird. Am besten wird über CaCl_2 getrocknet. Eigenschaften: Weiße, perlmuttartig glänzende Substanz, gut löslich in H_2O und verd. HCl . Schwer löslich in organischen Solventien und basischen Lösungen. Smp.: $144\text{--}148^\circ\text{C}$.

Ausbeute: 144 mg (0,114 mmol) Δ 80,0 %

Analyse: ber.: 8,55 % C 2,23 % H 4,43 % N 11,21 % Cl
 10,15 % S 63,44 % Hg
 gef.: 8,31 % C 2,36 % H 4,02 % N 9,5 % Cl
 9,95 % S 66,8 % Hg

4.2.7. $\text{C}(\text{HgSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_4$

200 mg (0,184 mmol) $\text{C}(\text{HgOAc})_4$ bzw. 176 mg (0,184 mmol) $\text{C}(\text{HgCl})_4$ werden in 20 ml H_2O suspendiert und mit alkalischer N_2 -gesättigter Reagenslösung von 89,2 mg (0,785 mmol) 2-Mercaptoethylammoniumchlorid, gelöst in 2 ml H_2O , versetzt (Wasserbad, 50°C). Zunächst bleibt die Reaktionslösung bei Reagenszugabe klar: erst bei vollständiger Reagenszugabe

fällt ein hellgelber Niederschlag aus. Unter kräftigem Rühren stellt man mit 10^{-2} M NaOH pH 9,5 ein, filtriert rasch nach wenigen Minuten, wäscht mehrere Male mit 2 ml Methanol und trocknet über CaCl_2 .

Eigenschaften: Leuchtend gelbes Pulver; Zersetzung bei 195°C .

Löslichkeitsverhalten siehe 4.2.6.

Der Komplex zersetzt sich schnell im Laserstrahl.

Ausbeute: 174 mg (0,156 mmol) Δ 85,0 %

Analyse: ber.: 9,66 % C 2,16 % H 5,01 % N 11,46 % S

71,71 % Hg

gef.: 8,39 % C 1,56 % H 3,31 % N 11,3 % S

75,5 % Hg

4.2.8. $\text{C}(\text{HgSCoCH}_3)_4$

100 mg (0,092 mmol) $\text{C}(\text{HgOAc})_4$ werden in der Wärme in 10 ml 2 M Essigsäure gelöst und anschließend 50 ml Methanol zugefügt (kein Ausfäll von $\text{C}(\text{HgOAc})_4$). 30 μl (0,42 mmol) Thioessigsäure in 10 ml Methanol werden unter kräftigem Rühren in die erkaltete Lösung gegeben. Sofort fällt ein flockiger weißer Nd., der schnell abgetrennt, mit H_2O und dann mit NaOH gewaschen und über P_4O_{10} getrocknet wird (gelbes Pulver).

Nach einigen Wochen verfärbt sich das Produkt über braun nach schwarz.

Eigenschaften: Leuchtend gelbes Pulver, das in H_2O und organischen Solventien schwer löslich ist.

Ausbeute: 80 mg (0,072 mmol) Δ 78 %

Analyse: ber.: 9,70 % C 1,08 % H 11,50 % S 71,97 % Hg

gef.: 8,35 % C 0,87 % H 11,3 % S 73,0 % Hg

4.2.9. $C(HgSCH_2CH(NH_2)COOH)_4$

107 mg (0,098 mmol) $C(HgOAc)_4$ und 48,4 mg (0,400 mmol) Cystein lösen sich bei Zugabe von einigen Tropfen 2 M Essigsäure in 100 ml H_2O . Diese Lösung bleibt tagelang klar. Aus einem konzentrierteren Ansatz ($10^{-2}M$) kann ein weißer Bodenkörper nach 1 h Reaktionszeit isoliert werden ($25^{\circ}C$). Bei Zugabe von Aceton wird der Niederschlag flockiger. Waschen mit Wasser und Aceton.

Eigenschaften: Farbloses Pulver, schwerlöslich in H_2O und organischen Solventien. Bei pH 3 zeigt der Komplex eine Löslichkeit in H_2O von $10^{-3}M$. Smp.: Zersetzung ab $170^{\circ}C$.

Ausbeute: 102 mg (0,079 mmol) Δ 80,5 %

Analyse: ber.: 12,68 % C 1,97 % H 4,55 % N 10,42 % S

65,18 % Hg

gef.: 12,61 % C 2,37 % H 4,35 % N

64,5 % Hg

4.3. Darstellung von Tetrakis(fluoroquecksilber)methan $C(HgF)_4$

4.3.1. Darstellung aus $C(HgOAc)_4$

a) 214 mg (0,197 mmol) $C(HgOAc)_4$ werden in der Wärme ($40^{\circ}C$) mit 5 ml 40 % HF versetzt. Dabei löst sich ein Teil der Acetoxy-Verbindung. Zu dieser Suspension werden bei $80^{\circ}C$ 78,1 mg (1,00 mmol) KHF_2 in 5 ml H_2O tropfenweise zugegeben. Nachdem etwa 20 % der Reagenslösung zugefügt sind, wird der Reaktionsansatz stark milchig trüb und ein weißer Nd. scheidet sich ab. Im erkalteten Wasserbad läßt man weiterreagieren (30 min.), filtriert, wäscht mit Methanol und trocknet über

P_4O_{10}/KOH .

Ausbeute: 167 mg (0,187 mmol) $\pm$ 95,2 %

b) 200 mg (0,184 mmol) $C(HgOAc)_4$ werden in der Wärme in 5 ml 2 N Essigsäure möglichst weitgehend gelöst. 70 mg KHF_2 (0,90 mmol) werden in 1 ml H_2O gelöst und tropfenweise dem Reaktionsansatz zugefügt. Anschließend Zugabe von 10 ml 40 % HF. Der Ansatz wird eine Stunde im siedenden Wasserbad belassen. Aufarbeitung wie bei a).

Ausbeute: 151 mg (0,169 mmol) Δ 92,0 %

Eigenschaften: Farbloses, in H_2O und organischen Solventien schwerlösliches Pulver. Die Verbindung zersetzt sich schnell am Licht und ist unbeständig gegen Hydrolyse.

Analyse: ber.: 1,35 % C 8,54 % F 90,12 % Hg

gef.: 1,33 % C 8,8 % F 89,4 % Hg

4.3.2. Darstellung aus Hofmann-Base

500 mg Hofmann-Base (lufttrocken, Hg-Gehalt 89,2 %) werden mit 20 ml 40 % HF unter Rühren ca. 90 h bei etwa 30°C umgesetzt (Wasserbad). Der erkaltete Reaktionsansatz wird filtriert, der Rückstand in einem Polyethylenröhrchen gesammelt und mit 2-3 ml 40 % HF überschichtet. Im abgedunkelten Exsikkator zieht man die Flußsäure gleichzeitig mit dem Wasser über P_4O_{10}/KOH ab. Das "Trockenmittel" muß zwischen durch erneuert werden. Die so gewonnene Verbindung kann analytisch und spektrometrisch charakterisiert werden.

Eigenschaften: Zusätzlich zu den unter 4.3.1. genannten Merkmalen fällt eine leichtere Zersetzlichkeit im Laserstahl auf.

Ausbeute: 465 mg (522 mmol) $\triangle$ 94,0 % (bezogen auf Hg-Gehalt der Hofmann-Bäse)

Analyse: gef.: 1,55 % C 8,83 % F 89,22 % Hg

4.4. Darstellung von Kaliummonothiomolybdat K_2MoO_3S ²⁴⁵⁾

6,00 g (24,2 mmol) $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ werden mit 15,0 g (267 mmol) KOH in 25 ml H_2O gelöst (Eisbad), anschließend Zugabe von 100 ml Methanol. Dabei bildet sich ein weißer Nd. In die gekühlte Lösung wird unter gelegentlichem Umschütteln 15 min. ein H_2S -Strom von 2-3 Blasen/sec. eingeleitet, bis die weiße Suspension allmählich gelb wird und sich aufklärt. Von Spuren ungelösten Bodenkörpers wird filtriert und das Filtrat bei $-10^{\circ}C$ bis $-15^{\circ}C$ gelagert. Im Verlauf von 24 h scheiden sich gelbe Kristalle ab, die unter N_2 -Atmosphäre filtriert werden. Man wäscht mit wenig Ethanol (50 ml) und trocknet i. V. ($20^{\circ}C$). Die leuchtend gelbe Verbindung (kristallin) ist unter Stickstoff praktisch unbegrenzt haltbar.

Ausbeute: 1,50 g (5,9 mmol) $\triangle$ 24,4 %

4.5. Umsetzungen und Lösungen

4.5.1. Umsetzung von $C(HgOAc)_4$ bzw. $C(HgCl)_4$ mit Thioharnstoff

a) 100 mg (0,092 mmol) $C(HgOAc)_4$ werden mit 140 mg (1,84 mmol) Thioharnstoff in 10 ml 2 M Essigsäure bei $70^{\circ}C$ versetzt.

Der fahlgelbe Niederschlag wird mit H_2O /Methanol (1:1) gewaschen und über P_4O_{10} oder $CaCl_2$ getrocknet. Man erhält so 82 mg eines fahlgelben Pulvers, das sich oberhalb von $170^{\circ}C$ zersetzt.

Analyse: 4,05 % C 0,67 % H 3,12 % N

b) 210 mg (0,197 mmol) $\text{C}(\text{HgOAc})_4$ bzw. 192 mg (0,201 mmol) $\text{C}(\text{HgCl})_4$ werden in 10 ml Methanol/Aceton (1:1) suspendiert und mit 240 mg (3,15 mmol) Thiobarnstoff (gelöst in 5 ml Methanol/Aceton (1:1)) versetzt. Bei schwach erhöhter Raumtemperatur läßt man reagieren. Beobachtung: Der Ansatz mit $\text{C}(\text{HgOAc})_4$ klärt sich bei der Zugabe des gelösten Thiobarnstoffs auf, jedoch tritt nach 10 min. erneute Trübung ein. Die frisch gefällte Substanz ist gut methanol- und wasserlöslich. Trocknen über NaOH (fahlgelbes Pulver).

Analyse: 8,49 % C 1,40 % H 5,63 % N

Der Ansatz mit $\text{C}(\text{HgCl})_4$ löst sich bei Zugabe der Thiobarnstoff-Lösung nicht auf. Nach 12 h läßt man das Aceton abdampfen.

Analyse: 3,40 % C 0,69 % H 4,69 % N

4.5.2. Umsetzung von $\text{C}(\text{HgOAc})_4$ mit Thiosemicarbazid

Die folgende Vorschrift erlaubt die Darstellung etwa zweifach substituierter Komplexe. Das Analogverfahren mit $\text{C}(\text{HgCl})_4$ führt zu keiner Umsetzung.

45,0 mg (0,494 mmol) Thiosemicarbazid werden in 10 ml H_2O (pH 8, NaOH) bei 50°C mit 105 mg (0,097 mmol) $\text{C}(\text{HgOAc})_4$ versetzt. Nach wenigen Minuten wird die Lösung klar. Mit 2-3 ml Ethanol/THF (1:1) fällt ein weißer, flockiger Nd. aus, der aufgrund seiner Löslichkeit nur mit Aceton gewaschen werden darf. Beim langsamen Eindunsten der Lösung gewinnt man dagegen Verbindungen stark schwankender Zusammensetzung mit geringerem Substitutionsgrad.

Nach dem Trocknen im Exsikkator über P_2O_5 erhält man 35 mg

eines weißen bis schwach gelben polykristallinen Festkörpers. Er zersetzt sich erst oberhalb 250°C .

Analyse: 8,9 % C 1,2 % H 6,6 % N

4.5.3. Umsetzung von $\text{C}(\text{HgOAc})_4$ bzw. $\text{C}(\text{HgCl})_4$ mit Thioacetamid

Wegen der leichten Hydrolysierbarkeit von Thioacetamid muß wäßriges Medium vermieden werden. In vergleichbaren Ansätzen wurden folgende Medien getestet: Methanol, Methanol/ H_2O , Acetonitril, Acetonitril/ H_2O , Ethanol, Ethanol/ H_2O . Lediglich die Reaktion von $\text{C}(\text{HgOAc})_4$ in Methanol/ H_2O und Ethanol/ H_2O führt zu Verbindungen mit einem geringen Stickstoffgehalt. $\text{C}(\text{HgCl})_4$ reagiert nicht. Als intaktes Ligandenmolekül konnte Thioacetamid in keinem dieser Fälle (IR, RE) nachgewiesen werden.

Umsetzungen in sauren Lösungen führen immer zu CH_3S_2 .

4.5.4. Umsetzung von $\text{C}(\text{HgOAc})_4$ mit Methionin

Entsprechend den Bedingungen für die Darstellung eines Cystein-Komplexes (4.2.9.) gelingt die Synthese eines Methionin-Komplexes nicht. Auch in essigsurem Medium wird die Acetatgruppe nicht durch Methionin substituiert. Zusätzliche Säurekatalyse (HClO_4) ist wirkungslos. Ebenso gelingt im basischen Milieu keine Umsetzung. $\text{C}(\text{HgOAc})_4$ und $\text{C}(\text{HgCl})_4$ erweisen sich als inert gegenüber Methionin.

4.5.5. Umsetzung von $\text{C}(\text{HgOAc})_4$ mit Arginin

100 mg (0,092 mmol) $\text{C}(\text{HgOAc})_4$ und 70 mg (0,40 mmol) Arginin werden in 20 ml halbkonzentrierter Essigsäure gelöst und bei

60 - 70°C 3 h umgesetzt. Aus dieser Lösung fällt auch bei Kühlung (5°C) und Zugabe organischer Solventien (Aceton, Methanol, THF) kein Nd. aus. Im alkalischen Milieu fällt ein weißer bis hellgrauer, stickstoffhaltiger Bodenkörper aus (3,2 % N). Ein vollständig substituierter Komplex müßte 14,87 % Stickstoff enthalten! Höhere N-Werte konnten bei keiner anderen Präparation gewonnen werden.

4.5.6. Umsetzung von $C(HgOAc)_4$ mit K_2MoO_3S

100 mg (0,393 mmol) K_2MoO_3S werden in 10 ml Methanol und 5 ml H_2O gelöst (pH 9,0) und mit 100 mg (0,092 mmol) festem $C(HgOAc)_4$ versetzt. Bei 50°C läßt man 15 min. unter Rückfluß reagieren (N_2 -Atmosphäre). Die ockergelbe Verbindung wird gründlich mit Methanol/ H_2O (pH 9) gewaschen. Die Substanz zersetzt sich im Laserstrahl, auch schon bei milden Bedingungen im Kr^+ -Laser. Es läßt sich kein intaktes Thiomolybdat mehr nachweisen (IR, RE).

Analyse: 1,6 % C 0,2 % H 55,2 % Hg

4.5.7. Umsetzung von K_2MoO_3S mit $C(HgCl)_4$ bzw. $C(HgOAc)_4$ zur Darstellung von Lösungen für die UV-Spektrometrie

In eine alkalische Lösung von K_2MoO_3S ($10^{-3}M$, pH 9,5) wird ein stöchiometrischer Unterschub an $C(HgCl)_4$ bzw. $C(HgOAc)_4$ gegeben (Molverhältnis $C(HgX)_4$:Ligand = 0,95 : 4). Von ungelösten Flocken wird filtriert, auf das dreifache Volumen mit H_2O verdünnt und sofort vermessen (1 cm-Küvette, Referenz H_2O , 10 Zyklen/15 min.). Im UV-Spektrum sieht man nur die Zersetzung von K_2MoO_3S .

4.5.8. Lösung für die UV-Spektrometrie aus $C(HgCl)_4$ und Thiosalicylsäure

Als Stammlösung für die UV-Spektrometrie des Systems $C(HgCl)_4$ /Thiosalicylsäure eignet sich eine $5 \times 10^{-4} M$ Lösung (pH 9) aus 9,6 mg (0,040 mmol) $C(HgCl)_4$ und 6,8 mg (0,044 mmol) Thiosalicylsäure.

4.5.9. Lösungen zur Leitfähigkeitsmessung

4.5.9.1. Das System $C(HgCl)_4$ /Thioharnstoff

Vorlage: 96,0 mg (0,100 mmol) $C(HgCl)_4$ in 100 ml H_2O ($10^{-4} M$), $21^\circ C$.

Anschließend erfolgt die Zugabe von jeweils 7,6 mg Thioharnstoff (Δ Molverhältnis 1:1). Die Gleichgewichtseinstellung (konstanter Leitwert) dauert zwischen 40 und 60 min. Nach Zugabe von insgesamt 45,6 mg Thioharnstoff (Molverhältnis $C(HgCl)_4$:Thioharnstoff = 1:6) bleibt die Leitfähigkeit der Lösung auch bei weiterer Zugabe von Thioharnstoff konstant. Ergebnis: $\Lambda_M = 325 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

4.5.9.2. Das System $C(HgCl)_4$ /Thiosemicarbazid

Vorlage: 96,0 mg (0,100 mmol) $C(HgCl)_4$ in 100 ml H_2O ($10^{-4} M$), $24^\circ C$.

Portionsweise werden jeweils 9,1 mg Thiosemicarbazid (Δ Molverhältnis 1:1) zugegeben. Die Gleichgewichtseinstellung dauert etwa 30 min. Nach Zugabe von insgesamt 45,5 mg Thiosemicarbazid (Molverhältnis $C(HgCl)_4$ /tsc = 1:5) bleibt der Leitwert auch bei weiterer Thiosemicarbazid-Zugabe konstant. Ergebnis: $\Lambda_M = 299 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

4.6. Meßverfahren

IR-Spektren: Doppelstrahl-Gitterspektrometer Perkin-Elmer 257 und 621.

FIR-Spektren: Fourier-Transform-Spectrophotometer Polytec FIR 30.

Raman-Spektren: Raman-Spektrometer Cary 82, Anregung durch Ionenlaser Spectre Physics 164 (Kr^+ , 647,1 nm) und 165 (Ar^+ , 514,5 nm).

UVIS-Spektren: Spektrophotometer Perkin-Elmer 320.

Leitfähigkeitsmessungen: WTW, Modell LBR; Meßzelle mit Zellkonstante $1,00 \text{ cm}^{-1}$.

Potentiometrie: Potentiograph Metrohm E 336.

4.7. Analytik

C-, H-, N-Analysen: Universal-Verbrennungsautomat Heraeus "CHN-Mikro nach Monar"

Aufschlußverfahren:

- a) nach Carius: Einschlußrohr, konz. HNO_3 , 2 Tage, $160 - 180^\circ\text{C}$.
- b) nach Wurzschmitt: Nickel-Bombe, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Ethylenglycol.
- c) Reduktion mit NaBH_4 .

Quecksilber: Komplexometrisch ²⁶⁹⁾ oder mit AAS (Atomabsorptionsspektrometer, Perkin-Elmer 400, $\lambda = 253,6 \text{ nm}$).

Schwefel: Oxidiert zu Sulfat, gefällt als BaSO_4 (gravimetrisch) ²⁷⁰⁾ bzw. Überschuß an Ba^{2+} -Ionen komplexometrisch ²⁶⁹⁾ bestimmt.

Fluorid: Gefällt als CaF_2 , Überschuß an Ca^{2+} komplexometrisch bestimmt ²⁶⁹⁾.

Chlorid: Titration nach Mohr ²⁷⁰⁾.

5. Literaturverzeichnis

- 1) W. Forth, D. Henschler und W. Rummel, Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie, Bibliographisches Institut Mannheim (1977).
- 2) E. Schlitter, G. de Stevens und L. Werner, Angew. Chem. 74 (1962) 317.
- 3) F. Baker, S. F. Damluji, L. Amin-Zaki, M. Murteedha, A. Khalidi, N. Al-Rawi, S. Tikriti, H. I. Chahir, T. W. Clarkson, J. C. Smith und R. A. Doherty, Science 181 (1973) 230.
- 4) C. H. Gast und H. A. Das, J. Radioanal. Chem. 57 (1980) 401.
- 5) Y. Sugiura, Y. Tamai und H. Tamaka, Bioinorg. Chem. 9 (1978) 167.
- 6) D. L. Rabenstein, J. Chem. Educ. 55 (1978) 292.
- 7) D. L. Rabenstein, Acc. Chem. Res. 11 (1978) 100.
- 8) S. Katz, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 2238.
- 9) L.G. Marzilli, B. de Castro, J. P. Caradonna, R. C. Stewart und C. I. Van Vuuren, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 916.
- 10) R. J. Maguire, Can. J. Biochem. 54 (1976) 583.
- 11) D. H. Gauss, F. Grütter und M. Sprinzl, Nucleic Acids Res. 6 (1979) r1.
- 12) D. M. L. Goodgame und G. A. Lesch, Inorg. Chim. Acta 37 (1979) L505.
- 13) R. D. Bach und A. T. Weibel, J. Am. Chem. Soc. 98 (1976) 6241.

- 14) D. L. Rebenstein und M. T. Fairhurst, J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 2086.
- 15) M. Jones, H. Coble, Th. Fratt und R. Harbison, J. Inorg. Nucl. Chem. 37 (1975) 2409.
- 16) R. G. Pearson, J. Chem. Educ. 45 (1968) 581.
- 17) H. Sakurai und S. Takushima, Trans. Met. Chem. 213 (1977) 103.
- 18) G. Anderegg, Helv. Chim. Acta 47 (1968) 1801.
- 19) C. D. Murphy und A. E. Martell, J. Biol. Chem. 226 (1957) 37.
- 20) E. Buncel, A. Norris, S. Taylor und W. Racz, Can. J. Chem. 60 (1982) 3033.
- 21) R. E. Dickerson und R. Timkovich, The Enzymes, 3rd ed., Vol. XI A, I. B. Boyer, Ed., Academic Press, New York (1975).
- 22) C. L. Chang und D. Dolphin, J. Am. Chem. Soc. 98 (1976) 1607.
- 23) J. F. Collman, T. N. Sorrell, K.-O. Hodgson, A. K. Kulshrestha und C. E. Strouse, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 5180.
- 24) J. Rawlings, S. Wherland und H. B. Gray, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 1968.
- 25) J. R. Kagi und B. L. Vellée, J. Biol. Chem. 236 (1961) 2435.
- 26) Y. S. Wong, A. J. Carty und C. Chieh, J. Chem. Soc. Dalton (1977) 1801.
- 27) J. M. Wood, Adv. Environmental Sci. Technol. 2 (1971) 39.
- 28) P. G. Simpson, T. E. Hopkin und R. Hague, J. Phys. Chem. 77 (1973) 2282.

- 29) J. Jentz, A. Mörker und B. H. Gatehouse, J. Organometal. Chem. 88 (1975) C31.
- 30) D. A. Stuart, L. R. Nassimbeni, A. T. Hutton und K. R. Koch, Acta Cryst. 36B (1980) 2227.
- 31) L. G. Strothkamp, J. Lehmann und S. J. Lippard, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 75 (1978) 1181.
- 32) J. J. Lipke, S. J. Lippard und J. S. Wall, Science 206 (1979) 1419.
- 33) A. Streitwieser, Jr. und J. G. Williams, J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 191.
- 34) C. G. Kuehn und S. S. Isied, Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 27, John Wiley & Sons Inc. (1980), 153.
- 35) C. K. Jørgensen, Inorg. Chim. Acta Rev. 2 (1968) 65.
- 36) S. Abbram, Struct. Bonding 1 (1966) 207.
- 37) H. Sekura und S. Takeshima, Inorg. Chim. Acta 56 (1981) L29.
- 38) M. Ito und H. Iwasaki, Acta Cryst. 35B (1979) 2720.
- 39) L. Beck und Ch. Chieh, Acta Cryst. 36B (1980) 300.
- 40) S. L. Lawton, Inorg. Chem. 10 (1971) 328.
- 41) D. C. Bradley und N. R. Kunchur, J. Chem. Phys. 40 (1964) 2258.
- 42) A. J. Jentz und R. Kishimoto, Nature 253 (1975) 123.
- 43) G. Anderegg, Helv. Chim. Acta 57 (1974) 1340.
- 44) J. A. W. Delziel, A. F. de C. Holding und B. E. Watts, J. Chem. Soc. (A) (1967) 358.
- 45) F. Biscarini, L. Fusina und G. D. Nivellini, J. Chem. Soc. (A) (1971) 1128.
- 46) S. C. Jain und R. Rivest, Inorg. Chim. Acta (1969) 552.

- 47) A. Turco und C. Pecile, *Nature* 191 (1961) 66.
- 48) G. Zuppiroli, C. Ferchard, M. H. Baron und C. de Loze, *J. Mol. Struct.* 72 (1981) 131.
- 49) F. Biscarini, F. P. Colonne, M. Guerra und G. Distefano, *Inorg. Chem.* 50 (1981) 243.
- 50) F. Burroughs, S. Evans, A. Hemnett, A. F. Orchard und N. V. Richardson, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1974) 921.
- 51) K. Wittel, H. Bock, A. Haas und K. H. Pflegler, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 7 (1975) 365.
- 52) F. P. Colonne, G. Distefano, M. Guerra, D. Jones und A. Modelli, *J. Chem. Soc. Dalton* (1979) 2037.
- 53) J. Berkowitz, *Photoabsorption, Photoionization, and Photoelectron Spectroscopy*, Academic Press, New York (1979).
- 54) S. H. Linn, W. B. Tzeng, J. M. Brown, Jr. und C. Y. Ng, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 50.
- 55) J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* 61 (1974) 407.
- 56) P. Biscarini, L. Fusine und G. D. Nivellini, *J. Chem. Soc. Dalton* (1974) 2140.
- 57) P. Biscarini, L. Fusine und G. D. Nivellini, *Spectrochim. Acta* 36A (1980) 593.
- 58) R. W. Taft, *Steric Effects in Organic Chemistry*, M. S. Newman, Ed., Wiley, New York (1956), S. 590.
- 59) N. T. Fairhurst und D. L. Rebenstein, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 1413.
- 60) M. Niitsu, T. Menri und N. Iritani, *Bull. Chem. Soc. Japan* 51 (1978) 2165.
- 61) E. J. Pollick, J. I. Bibler und A. Wojcicki, *J. Organometal. Chem.* 16 (1969) 201.

- 62) R. H. Lane und L. E. Bennett, J. Am. Chem. Soc. 92 (1970) 1089.
- 63) R. J. Balchura und N. A. Lewis, Inorg. Chem. 16 (1977) 2213.
- 64) G. J. Kennard und E. Deutsch, Inorg. Chem. 17 (1978) 2225.
- 65) C. J. Weschler und E. Deutsch, Inorg. Chem. 15 (1976) 139.
- 66) L. E. Asher und E. Deutsch, Inorg. Chem. 15 (1976) 1531.
- 67) P. George und J. S. Griffiths, The Enzymes, Vol 1, Academic Press, New York (1959), S. 347.
- 68) H. Taube und E. S. Gould, Acc. Chem. Res. 2 (1969) 321.
- 69) U. Bellucco, L. Cattalini, F. Basolo, R. Pearson und A. Turro, J. Am. Chem. Soc. 87 (1965) 241.
- 70) T. E. Jones, J. R. Cole und B. J. Nusser, Inorg. Chem. 17 (1978) 3680.
- 71) C. G. Kuehn und H. Taube, J. Am. Chem. Soc. 98 (1976) 689.
- 72) C. Stein und H. Taube, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 336.
- 73) R. C. Elder, G. J. Kennard, M. D. Payne und E. Deutsch, Inorg. Chem. 17 (1978) 1296.
- 74) C. Stein, F. Ellis, R. C. Elder und E. Deutsch, Inorg. Chem. 15 (1976) 1618.
- 75) C. Stein und H. Taube, Inorg. Chem. 18 (1979) 1168.
- 76) F. Basolo und R. G. Pearson, Mechanisms of Inorganic Reactions, 2. Aufl., Wiley, New York (1968).
- 77) S. Ahrland, Struct. Bonding 5 (1968) 118; 15 (1973) 167.
- 78) M. Widmer und G. Schwarzenbach, Chimie 24 (1970) 447.
- 79) R. C. Elder, L. R. Florian, R. E. Lake und A. M. Yacynych, Inorg. Chem. 12 (1973) 2690.
- 80) J. E. Early, Prog. Inorg. Chem. 13 (1970) 243.
- 81) A. L. Lehninger, Biochemistry, 2. Auflage, Worth Publishers, Inc. (1976).

- 82) P. Mitchell, Angew. Chem. 91 (1979) 718.
- 83) R. E. Dickerson, T. Takano, D. Eisenberg, O. B. Kellai,
L. Samson, A. Cooper und E. Margoliash, J. Biol. Chem.
246 (1971) 1511.
- 84) R. H. Holm, Endeavour 34 (1975) 38.
- 85) C. W. Carter, J. Kraut, S. T. Freer, R. A. Alden,
L. C. Sieker, E. T. Adman und L. H. Jensen,
Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. 69 (1972) 3526.
- 86) E. T. Adman, L. C. Sieker und L. H. Jensen, J. Biol.
Chem. 248 (1973) 3987.
- 87) J. C. M. Tsibris und R. W. Woody, Coord. Chem. Rev. 5
(1970) 417.
- 88) J. D. Watson, Molecular Biology of the Gene, 3rd ed.,
W. A. Benjamin, Inc., Menlo Park, California (1977).
- 89) K. A. Hofmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 31 (1898) 1904.
- 90) K. A. Hofmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 32 (1899) 870.
- 91) K. A. Hofmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 33 (1900) 1328.
- 92) W. L. Lipscomb, Acta Cryst. 4 (1951) 156.
- 93) W. Rüdorff und K. Brodersen, Z. anorg. Chem. 274 (1953)
323.
- 94) D. K. Breitinger, persönliche Mitteilung (1982).
- 95) R. Neufert, Diplomarbeit Erlangen (1982).
- 96) D. Grdenić, B. Kemnar, B. Korper-Čolig, M. Sikirica
und G. Jovanovski, J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1974) 646.
- 97) C. Grdenić und M. Sikirica, Z. Kristallogr. 150 (1979) 107.
- 98) D. Grdenić, M. Sikirica und B. Korper-Čolig,
J. Organometal. Chem. 153 (1978) 1.
- 99) D. K. Breitinger, W. Morell und K. Grabetz, Z. Naturforsch.
34b (1979) 390.

- 100) W. Morell, Dissertation Erlangen (1976).
- 101) K. Grabetz, Diplomarbeit Erlangen (1978).
- 102) D. K. Breitinger und W. Morell, Z. Naturforsch. 32b (1977) 1022.
- 103) D. K. Breitinger, G. Petrikowski, G. Liehr und R. Sendelbeck, Z. Naturforsch. 38b (1983) 357.
- 104) K.-P. Jensen, D. K. Breitinger und W. Kreß, Z. Naturforsch. 36b (1981) 188.
- 105) W. Kreß, Dissertation Erlangen (1983).
- 106) R. B. Castle und D. S. Matteson, J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 2194.
- 107) D. Grdenić, Quart. Rev. 19 (1965) 303.
- 108) C. S. Barrett, Acta Cryst. 10 (1957) 58.
- 109) I. D. Brown, B. D. Cutforth, C. G. Davies, R. J. Gillespie, P. R. Ireland und J. E. Vekris, Can. J. Chem. 52 (1974) 791.
- 110) R. Neufert, Privatmitteilung
- 111) J. Goubeau, Angew. Chem. 73 (1961) 305.
- 112) E. B. Wilson, J. C. Decius und P. C. Cross, Molecular Vibrations, McGraw Hill, New York (1955).
- 113) D. P. Craig, A. Maccoll, R. S. Nyholm, L. E. Orgel und L. E. Sutton, J. Chem. Soc. (1954) 332.
- 114) F. L. Goggin und L. A. Woodward, Trans. Faraday Soc. 62 (1966) 1423.
- 115) J. H. S. Green, Spectrochim. Acta 24A (1968) 863.
- 116) Z. Meić und M. Randić, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 68 (1972) 444.
- 117) Nguyen Quy Dao und D. K. Breitinger, Spectrochim. Acta 27A (1971) 905.

- 118) W. Beitelschmidt, Dissertation Erlangen (1972).
- 119) J. Mink und P. L. Goggin, J. Organometal. Chem. 185 (1980) 129.
- 120) A. B. Dempster und G. Zerbi, J. Mol. Spectroscopy 39 (1971) 1.
- 121) J. Mink und D. K. Breitinger, 29th IUPAC Congress, Köln, 5.-10.6.1983, Abstracts of Papers, 132.
- 122) S. Libich und D. L. Rebenstein, Anal. Chem. 45 (1973) 118.
- 123) D. L. Rebenstein, M. C. Tourangeau und C. A. Evans, Can. J. Chem. 54 (1976) 2517.
- 124) D. K. Breitinger, K. Geibel, W. Kreß und R. Sendelbeck, J. Organometal. Chem. 191 (1980) 7.
- 125) J. V. Hatton, W. G. Schneider und W. Siebrand, J. Chem. Phys. 39 (1963) 1330.
- 126) L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim (1973), S. 116.
- 127) D. K. Breitinger, W. Kreß, R. Sendelbeck und K. Ishiwade, J. Organometal. Chem. 243 (1983) 245.
- 128) D. K. Breitinger und W. Kreß, J. Organometal. Chem. 256 (1983) 217.
- 129) P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, D. M. McEwan, A. J. Griffiths und K. Kessler, J. Chem. Research (S) (1979) 194; J. Chem. Research (M) (1979) 2315.
- 130) E. A. Sens, N. K. Wilson, F. D. Ellis und J. D. Odom, J. Magn. Resonance 19 (1975) 323.
- 131) S. Sakaki, N. Hagiwara, N. Iwasaki und A. Ohyoshi, Bull. Chem. Soc. Japan 50 (1977) 14.

- 132) D. G. Evans und D. M. P. Mingos, J. Organometal.
Chem. 232 (1982) 171.
- 133) W. R. Mason, Inorg. Chem. 22 (1983) 147.
- 134) P. Templet, J. R. McDonald, S. P. McGlynn, C. H. Kendrow,
J. L. Roebber und K. Weiss, J. Chem. Phys. 56 (1972) 5746.
- 135) T. R. Griffiths und R. A. Anderson, J. Chem. Soc.
Faraday Trans. II 75 (1979) 957.
- 136) M. E. Koutek und W. R. Mason, Inorg. Chem. 19 (1980) 648.
- 137) J. P. Joly und I. F. Nicolescu, Spectrochim. Acta 35A
(1979) 281.
- 138) B. G. Gowenlock und J. Trotman, J. Chem. Soc. (1955) 1454.
- 139) P. L. Goggin und N. W. Hurst, J. Chem. Research (S)
(1978) 388; J. Chem. Research (M) (1978) 4713.
- 140) G. Bergerhoff, Angew. Chem. 76 (1964) 697.
- 141) S. Šćavnić und D. Grdenić, Acta Cryst 8 (1955) 275.
- 142) D. Grdenić und F. Zado, Croat. Chem. Acta 29 (1957) 425;
J. Chem. Soc. (1962) 521.
- 143) D. Grdenić und B. Markušić, J. Chem. Soc. (1958) 2434.
- 144) J. H. R. Clarke und L. A. Woodward, Spectrochim. Acta
23A (1967) 2077.
- 145) D. K. Breitinger und Nguyen Quy Dao, J. Organometal.
Chem. 15 (1968) P21.
- 146) D. K. Breitinger, K. J. Geske und W. Beitel Schmidt,
Angew. Chem. 83 (1971) 577.
- 147) D. K. Breitinger und G. P. Arnold, Inorg. Nucl. Chem.
Letters 10 (1974) 517.
- 148) R. L. Merker und M. J. Scott, J. Organometal. Chem. 4
(1965) 98; J. Org. Chem. 29 (1964) 953.

- 149) H. G. Kuivila und F. V. Di Stefano, J. Organometal. Chem. 122 (1976) 171.
- 150) L. C. Willemsens und G. J. M. van der Kerk, J. Organometal. Chem. 23 (1970) 471.
- 151) R. B. Castle und D. S. Matteson, J. Organometal. Chem. 20 (1969) 19.
- 152) M. Nowak, Diplomarbeit Erlangen (1979).
- 153) A. Weiss und A. Weiss, Z. anorg. allg. Chemie 282 (1955) 324.
- 154) G. E. Costes, Quart. Rev. 4 (1950) 226.
- 155) A. Weiss, S. Lyng und A. Weiss, Z. Naturforsch. B 15 (1960) 678.
- 156) G. Björnlund, Acta Chem. Scand. 25 (1971) 1645.
- 157) D. Grdenić und M. Sikirica, Inorg. Chem. 12 (1973) 544.
- 158) K. Aurivillius, Ark. Kemi 22 (1964) 517, 537.
- 159) K. H. Tan und M. J. Taylor, Austr. J. Chem. 31 (1978) 2601.
- 160) R. P. Cooney und J. R. Hall, Austr. J. Chem. 22 (1969) 337; 25 (1972) 1159.
- 161) D. S. Matteson, R. B. Castle und G. L. Larson, J. Am. Chem. Soc. 92 (1970) 231.
- 162) D. L. Rebenstein, R. Ozubko, S. Libich, C. A. Evens, M. T. Fairhurst und C. Suvanprakoru, J. Coord. Chem. 3 (1974) 263.
- 163) M. Haurie und A. Novak, Spectrochim. Acta 21 (1965) 1217.
- 164) T. Shimenouchi, M. Tsuboi, T. Takenishi und N. Iwata, Spectrochim. Acta 16 (1960) 1328.
- 165) J. Mink, Z. Meić, M. Gál und B. Körper-Cölzig, J. Organometal. Chem. 256 (1983) 203.

- 166) N. W. Alcock, P. A. Lampe und P. Moore, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1980) 607.
- 167) D. J. Baker, D. C. Goodall und D. C. Moss, Chem. Comm. (1969) 325.
- 168) P. Biscarini, L. Fusina und G. Nivellini, J. Chem. Soc. Dalton (1974) 2140.
- 169) I. W. May und E. L. Pace, Spectrochim. Acta 24A (1968) 1605.
- 170) M. Ikram und D. B. Powell, Spectrochim. Acta 28A (1972) 59.
- 171) J. Wagner, Z. Phys. Chemie B 40 (1938) 36.
- 172) H. W. Thompson und N. F. Skerrett, Trans. Faraday Soc. 36 (1940) 812.
- 173) T. Kojima, J. Phys. Soc. Japan 15 (1960) 1248.
- 174) A. Meneffe, D. C. Alford und C. D. Scott, J. Org. Chem. 22 (1957) 792.
- 175) C. A. McAuliffe, J. V. Quagliano und L. M. Vellariño, Inorg. Chem. 5 (1966) 1996.
- 176) R. A. Nyquist und J. R. Mann, Spectrochim. Acta 28A (1972) 511.
- 177) A. C. Fabretti, G. Peyronel und G. C. Franchini, Spectrochim. Acta 33A (1977) 7.
- 178) G. Schwarzenbach und M. Schellenberg, Helv. Chim. Acta 48 (1965) 28.
- 179) F. R. Patil und V. Krishnan, J. Inorg. Chem. 40 (1978) 1255.
- 180) N. S. Al-Nisimi und B. M. Al-Saedi, J. Inorg. Nucl. Chem. 36 (1974) 1617.

- 181) K. P. Dubey und M. K. Koul, *Rev. Chim. Minér.* 8 (1971) 819.
- 182) U. A. Jayasooriya und D. B. Powell, *Spectrochim. Acta* 30A (1974) 553.
- 183) R. E. De Simone, T. Ontko, L. Wardman und E. L. Blinn, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 1313.
- 184) E. L. Blinn, P. Butler, K. M. Chapman und S. Harns, *Inorg. Chim. Acta* 24 (1977) 139.
- 185) R. H. Lane, N. S. Pantaleo, J. K. Farr, W. Coney und M. Newton, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1610.
- 186) M. Woods, J. Kerbwang, J. C. Sullivan und E. Deutsch, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 1678.
- 187) T. Ottersen, L. G. Warner und K. Seff, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 1904.
- 188) L. Dahl, Paper presented at the 149th National meeting of the American Chemical Society, Detroit, Michigan, April (1965).
- 189) D. H. Busch, J. A. Burke, Jr., D. C. Jicha, M. C. Thompson und M. L. Morris, *Adv. Chem. Ser.* 37 (1963) 125.
- 190) D. C. Jicha und D. H. Busch, *Inorg. Chem.* 1 (1962) 872.
- 191) G. L. Girling und E. L. Amma, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 2009.
- 192) G. C. Ou, V. Miskowski, R. A. Lalancetti, J. A. Potenza und H. J. Schugar, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 3157.
- 193) N. J. Heeg, R. C. Elder und E. Deutsch, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 2036.
- 194) N. J. Heeg, R. C. Elder und E. Deutsch, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 554.

- 195) K. Hayashi, S. Kawai, T. Ohno und Y. Maki, J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1977) 158.
- 196) A. V. Lakshminarayana, V. Sasisekharan und G. N. Ramachandran, Conformation of Biopolymers 1 (1967) 61.
- 197) J. F. Pearson und M. A. Slifkin, Spectrochim. Acta 28A (1972) 2403.
- 198) M. Tsuboi, T. Takenishi und A. Nakamura, Spectrochim. Acta 19 (1963) 271.
- 199) W. E. Hellem und C. M. Jones, Spectrochim. Acta 25A (1969) 1791.
- 200) P. Llopiz und J. C. Meire, Bull. Soc. Chim. Fr. (1979) 457; Coord. Chem. Rev. 45 (1982) 367.
- 201) B. Spivack und Z. Dori, J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1973) 909.
- 202) V. Vortisch, F. Kroneck und P. Hemmerich, J. Am. Chem. Soc. 98 (1976) 2821.
- 203) W. G. Jackson, A. M. Sargeson und P. Whimps, J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1976) 934.
- 204) C. P. Sloan und J. H. Krueger, Inorg. Chem. 14 (1975) 1481.
- 205) M. L. Anson, K. Bailey und J. T. Edsell, Advance in Protein Chemistry, Vol. XI, Academic Press, New York (1956).
- 206) H. Shindo und T. L. Brown, J. Am. Chem. Soc. 87 (1965) 1904.
- 207) N. J. Taylor und A. J. Carty, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 6143.
- 208) S. T. Yuen und S. K. Madan, Inorg. Chim. Acta 6 (1972) 463.

- 209) G. Vicentini und C. Airoidi, J. Inorg. Nucl. Chem. 33
(1971) 1733.
- 210) J. M. Gioris und B. F. Suez, Helv. Chim. Acta 54 (1971)
2251.
- 211) Y. K. Sze, A. R. Davis und G. A. Neville, Inorg. Chem.
14 (1975) 1969.
- 212) R. W. Hay und L. Y. Porter, Austr. J. Chem. 20 (1967)
675.
- 213) J. A. W. Dalziel, M. J. Hitch und S. D. Ross,
Spectrochim. Acta 25A (1969) 1055.
- 214) F. Zintl, Diplomarbeit Erlangen (1982).
- 215) H. Schmidt und G. G. Hoffmann, Phosphorus Sulfur 4
(1978) 239.
- 216) H. W. Alcock, N. Herron und F. Moore, J. Chem. Soc.
Chem. Comm. (1976) 866.
- 217) K. Brodersen, G. Liehr und W. Rölz, Chem. Ber. 108
(1975) 3243.
- 218) D. R. Williams und L. T. Koutnik, J. Chem. Soc. B
(1971) 312.
- 219) D. F. S. Natusch und L. J. Porter, J. Chem. Soc. D
(1970) 596.
- 220) J. Chatt, J. Chem. Soc. (1955) 4456.
- 221) G. R. Lenz und A. E. Martell, Biochemistry 3 (1951) 1906.
- 222) L. M. Volshtein und M. F. Mogilevkine, Russ J. Inorg.
Chem. 8 (1963) 304.
- 223) K. Nakamoto, Y. Morimoto und A. E. Martell, J. Am. Chem.
Soc. 83 (1961) 4528.
- 224) S. E. Livingstone und J. D. Nolan, Inorg. Chem. 7 (1968)
1447.

- 225) H. M. Dyer, J. Biol. Chem. 124 (1938) 519.
- 226) O. Slupecki und I. D. Brown, Acta Cryst. 38B (1982) 1078.
- 227) G. Griffiths und D. A. Thornton, J. Mol. Spectr. 52
(1979) 39.
- 228) M. T. Forel und M. Tranquille, Spectrochim. Acta 26A
(1970) 1023.
- 229) W. Walter und P. Stäglich, Spectrochim. Acta 30A (1974)
1739.
- 230) G. N. R. Rao und G. C. Chaturvedi, Spectrochim. Acta
17 (1976) 37.
- 232) R. J. Angelici, Synthesis and techniques in inorganic
chemistry, W. B. Saunders Company, Philadelphia (1977),
S. 213.
- 233) C. D. Flint und M. Goodgame, J. Chem. Soc. A (1966) 744.
- 234) D. Hadži, J. Kidrič, Z. V. Knežević und B. Barlič,
Spectrochim. Acta 32A (1976) 693.
- 235) W. Kutzelnigg und R. Mecke, Spectrochim. Acta 17 (1961)
530.
- 236) A. Werner, Ann. Chem. Liebigs 322 (1902) 296.
- 237) A. Yamaguchi, R. B. Penland, S. Mizushima, T. J. Lane,
C. Curran und J. V. Quagliano, J. Am. Chem. Soc. 80
(1958) 527.
- 238) C. Chieh, L. F. C. Lee und C. Chin, Can. J. Chem. 56
(1978) 2526.
- 239) D. N. Sathyanarayana, K. Volke und K. Geetharemi,
Spectrochim. Acta 33A (1977) 517.
- 240) G. Keresztury und M. F. Marzocchi, Spectrochim. Acta
31A (1975) 275.
- 241) D. K. Breitinger und K. Brodersen, Angew. Chem. 82
(1970) 379; Int. Ed. Eng. 9 (1970) 357.

- 242) J. R. Ferraro, Low Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds, Plenum Press New York (1971), S. 191.
- 243) G. Thiele und P. Hilfrich, Z. Naturforsch. 32b (1977) 1239.
- 244) D. K. Breitinger, R. Neufert und M. Nowak, Z. Naturforsch. 39b (1984), im Druck.
- 245) A. Müller, H. Dornfeld, H. Schulze und R. C. Sherma, Z. anorg. allg. Chem. 468 (1980) 193.
- 246) M. J. F. Leroy, M. Burgard und A. Müller, Bull. Soc. Chim. France 4 (1971) 1183.
- 247) A. Müller, M. Mohan, H. Dornfeld und C. Tellez, Spectrochim. Acta 34A (1978) 561.
- 248) A. Müller, W. O. Nolte und B. Krebs, Angew. Chem. 90 (1978) 286.
- 249) A. Müller, R. G. Bhattacharya und B. Pfefferkorn, Chem. Ber. 112 (1979) 778.
- 250) R. E. De Simone, J. Am. Chem. Soc. 95 (1973) 6238.
- 251) P. Job, Compt. Rend. 180 (1925) 928.
- 252) R. Sendelbeck, nicht veröffentlicht.
- 253) H. Hosoya, J. Tanaka und S. Nagakura, Bull. Chem. Soc. Japan 33 (1960) 850.
- 254) R. K. Gosavi und C. N. Rao, Can. J. Chem. 45 (1967) 1897.
- 255) M. J. Janssen, Spectrochim. Acta 17 (1961) 475.
- 256) C. J. Weschler, J. C. Sullivan und E. Deutsch, J. Am. Chem. Soc. 95 (1973) 2720.
- 257) E. D. Becker, High Resolution NMR: Theory and Chemical Applications, Academic Press, New York (1969).

- 258) T. L. James, Nuclear Magnetic Resonance in Biochemistry: Principles and Applications, Academic Press, New York (1975).
- 259) F. E. Knowles, D. March und H. W. E. Rattle, Magnetic Resonance of Biomolecules, Wiley, New York (1976).
- 260) B. Schröder, Angew. Chem. 85 (1973) 925, und dort zitierte Literatur.
- 261) A. M. Bellocq, R. C. Lord und R. Mendelsohn, Biochim. Biophys. Acta 257 (1972) 280.
- 262) N.-T. Yu und C. S. Lin, J. Am. Chem. Soc. 94 (1972) 5127.
- 263) D. F. H. Wallach, S. P. Verma und J. F. Fookson, Biochim. Biophys. Acta 559 (1979) 153.
- 264) M. C. Chen, R. Giege, R. C. Lord und A. Rich, Biochem. 17 (1978) 3134.
- 265) T. J. Themann, R. C. Lord, A. H. J. Wang und A. Rich, Nucleic Acid Research 9 (1981) 5443.
- 266) E. W. Small und W. L. Feticolas, Biopolymers 10 (1971) 69.
- 267) Y. Nishimura, M. Tsuboi, S. Kato und K. Morokuma, J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 1354.
- 268) M. Z. Zgierski, Proceedings of the 8th International Conference on Raman-Spectroscopy, Bordeaux, France, 6.-11. Sept. 1982, J. Wiley, Chichester (1982), S. 97.
- 269) Komplexometrische Bestimmungen mit Titriplex III, Firmenschrift der Fa. Merck, Darmstadt (1973).
- 270) H. Lux, Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse, 5. Aufl, J. F. Bergmann, München (1967).

Lebenslauf

Manfred Nowak,

geboren am 5. 10. 1950 in Limbach/Oberfrohna (Sachsen) als Sohn des Herrenschnaiders Paul Nowak und seiner Ehefrau Helene, geb. Gorsalski.

Schulbildung:

1957 - 1958 Volksschule in Limbach/Oberfrohna

1958 - 1961 Volksschule in Bamberg

1961 - 1965 Oberrealschule Bamberg

1965 - 1971 Dientzenhofer-Gymnasium Bamberg

Studium:

WS 1971/72 Beginn des Studiums an der Universität Erlangen-Nürnberg (Germanistik und Indogermanische Sprachen)

SS 1972 Beginn des Studiums der Chemie in Erlangen

Dezember 1976 Diplom-Chemiker-Vorprüfung

Dezember 1979 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung abgeschlossen mit der Diplomarbeit (Biochemie) "Spezielle Methoden zur Isolierung ungewöhnlicher Transfer-Ribonucleinsäuren"

Tätigkeiten:

Von Januar - April 1978 und April 1979 - März 1980 studentische Hilfskraft am Inst. für Physiologische Chemie in Erlangen. Dort bis Oktober 1980 wissenschaftliche Hilfskraft.

Von November 1980 bis September 1982 wiss. Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg, anschließend bis März 1983 wiss. Hilfskraft am Inst. für Arbeitsmedizin der Universität Erlangen.

Danksagung

Mein Dank gilt allen Mitarbeitern des Instituts, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Eine besonders intensive Zusammenarbeit ergab sich mit Herrn B. O'Brien (IR- und FIR-Spektren, AAS) und Herrn L. Bzirsky (C,H,N-Analysen).

Weiterhin danke ich Herrn Glass, Herrn Sauermann und den Angestellten der mechanischen Werkstatt für ihre Hilfeleistungen.

Den Herren Dipl.-Chem. Dr. W. Kreß, Dr. L. Emmert und G. Petrikowski danke ich für die Einweisung am Raman-Gerät und viele anregende Diskussionen.

